МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

ІНСТИТУТ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ (м. Рубіжне)

А.Г. ГАЛСТЯН, Л.А. КОЗОРЄЗ

ТЕХНІЧНИЙ АНАЛІЗ У ВИРОБНИЦТВІ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Харків - 2014

УДК 543
ББК 24.4я722

Рекомендовано Науково-методичною радою
Інституту хімічних технологій (м. Рубіжне)
Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля
як навчальний посібник для студентів напряму підготовки
«Хімічна технологія» вищих навчальних закладів
(протокол № 1 від 24.09.2014 р.)

Р е ц е н з е н т и:

Маршалок Г.О. – Доктор технічних наук, професор кафедри аналітичної хімії Національного університету«Львівська політехніка»
Кричковська Л.В. – Доктор біологічних наук, професор, завідувач кафедри органічного синтезу та нанотехнологій Національного університету «Харківський політехнічний інститут»

Галстян А.Г., Козорєз Л.А.
Технічний аналіз у виробництві продуктів органічного синтезу: Навчальний посібник / А.Г. Галстян, Л.А. Козорєз. – Харків: Видавництво та друкарня «Технологічний Центр», 2014. – 192 с.

ISBN 978-966-97289-7-5

У навчальному посібнику викладені основні методи аналізу органічних сполук за допомогою хімічних і фізико-хімічних методів дослідження. Використано сучасну українську хімічну термінологію і номенклатуру хімічних сполук.

Викладено достатньо повний інформаційний матеріал, що рекомендується студентам денної та заочної форм навчання в оволодінні знаннями, вміннями та навичками з дисципліни «Технічний аналіз у виробництві органічних сполук».

Для студентів хімічних факультетів університетів та інших вищих навчальних закладів, а також для працівників промисловості синтезу органічних речовин.

УДК 543
ББК 24.4я722

ISBN 978-966-97289-7-5

Зміст

Передмова

Навчальні посібники з технічного аналізу органічних речовин видані дуже давно і тільки російською мовою: Ластовский Р.П., Вайнштейн Ю.И. Технический анализ в производстве органических продуктов и красителей. – М.: Госхимиздат, 1958. – 496 с. Колесников А.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. – М.: Высшая школа, 1966. – 231 с. Рахманкулов Д.А., Султанов И.З., Артемьев А.Ф. Технический анализ продуктов органического синтеза. – М.: Высшая школа, 1976. – 216 с.

З цієї причини виникла необхідність видання навчального посібника з технічного аналізу органічних речовин українською мовою, в якому викладені не тільки хімічні, але і фізико-хімічні методи дослідження. Тим більш, що застосування органічних речовин з кожним роком зростає.

Матеріал навчального посібника базується на знаннях, отриманих студентами при вивченні, неорганічної, органічної, аналітичної та фізичної хімії.

Навчальний посібник складається із трьох розділів. В першому розділі розглянуто основи державної системи стандартизації і сертифікації продукції, види виробничого аналітичного контролю, методи відбору середньої проби, методи визначення вологи, а також фізичних констант: густини, показника заломлення, температури плавлення, кристалізації і кипіння. Другий розділ присвячено кількісному хімічному аналізу продуктів органічного синтезу різних класів: спиртів, етерів, альдегідів, кетонів, карбонових кислот, естерів, ароматичних сполук і галогенпохідних на прикладах великої кількості сполук. В третьому розділі викладені фізико-хімічні методи аналізу: спектральні – спектрофотометрія в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній областях, хроматографічні – тонкошарова хроматографія, хроматографія на папері, газова, рідинна та інші види хроматографії. Крім цього, наведені приклади використання фізико-хімічних методів аналізу органічних сполук різних класів.

Автори висловлюють щиру подяку В.П.Шапкіну, доценту кафедри органічних речовин ІХТ (м. Рубіжне) СНУ ім. В. Даля за істотну допомогу й цінні поради під час підготовки посібника, а також Г.В.Кущ за участь в оформленні рукопису.

Звісно, навчальний посібник має недоліки, тому автори будуть вдячні читачам за критичні зауваження, корисні поради і побажання щодо змісту і оформлення цього видання.

Вступ

Технічний аналіз у виробництві органічних сполук охоплює різні методи аналізу сировини, напівпродуктів і готової продукції.

Методи технічного аналізу дозволяють оцінювати якість товарної продукції, контролювати технологічний процес на всіх стадіях виробництва, а також перевіряти якість сировини і допоміжних матеріалів. Технічний аналіз дає можливість здійснювати більш раціональне використання матеріалів, покращити і вдосконалити технологічний процес виробництва.

Технічний аналіз – це невід'ємна частина виробничого процесу. З розвитком промисловості вдосконалюються і методи аналізу. Режим технологічного процесу і виробництва в цілому потребують виконання аналізів в точно визначений строк, що сприяє широкому впровадженню в лабораторну практику сучасних фізико-хімічних методів аналізу. Велике значення в лабораторній практиці має метод хроматографії як один із найбільш тонких фізико-хімічних методів. Він дозволяє розділити і кількісно визначити як хімічно однорідні сполуки, що відрізняються тільки структурою молекул (ізомери), так і складні суміші різних речовин. Ці методи характеризуються великою чутливістю, однак не можуть повністю замінити хімічні методи аналізу, оскільки лише доповнюють їх результати.

Для ідентифікації органічних сполук та їх чистоти широко використовується визначення фізичних констант. Це дозволяє оцінити якість органічних продуктів з метою найбільш раціонального їх використання.

При технічному аналізі органічних речовин необхідно дотримуватись всіх загальних правил кількісного хімічного аналізу.

Для приготування розчинів різних речовин і титрованих розчинів, а також для розведення реакційних сумішей, промивання осадів тощо треба застосовувати тільки дистильовану воду.

Для аналізів слід використовувати реактиви тільки кваліфікацій «чистий для аналізу (ч.д.а.)» або «хімічно чистий (х.ч.)».

Максимальна відносна точність результатів технічного аналізу повинна складати 0,1 % у відповідності з цим треба використовувати аналітичні ваги якщо наважка речовини не перевищує 10 г. Більші наважки зважують на технохімічних вагах.

Кожний аналіз слід проводити не менше двох разів (паралельні аналізи). Якщо результати двох паралельних аналізів не співпадають, то аналіз, повторюють ще раз з одночасним з'ясуванням причини помилки.

Важливим принципом єдиної оцінки сировини, допоміжних матеріалів, напівпродуктів і готової продукції є точне дотримання однакових умов проведення аналізу, що досягається з допомогою стандартизації методів аналізу, а також методів приготування робочих розчинів.

1 Контроль якості, сертифікація хімічної продукції

1.1 Сертифікація продукції

У ході економічних реформ в Україні створена національна система сертифікації як новий ринковий інструмент управління. Введення в Україні системи сертифікації, тобто оцінки відповідності продукції вимогам стандартів та інших нормативних документів, стало можливим завдяки розвитку національної системи стандартизації та наявності достатнього метрологічного забезпечення. На сьогоднішній день обов'язкова сертифікація – це сертифікація на відповідність вимогам нормативних документів, які забезпечують безпечність продукції для життя, здоров'я та майна громадян, охорону навколишнього середовища, сумісність і взаємозамінність продукції, вимогам безпеки та гігієни праці, а також на відповідність метрологічним правилам і положенням, що забезпечують достовірність і єдність вимірювань.

Нормативні документи державної системи сертифікації України (Укр СЕПРО) розроблені на основі настанов міжнародних організацій з стандартизації ISO (міжнародна організація), IEC (міжнародна електротехнічна комісія) і з урахуванням рекомендацій європейських стандартів, пряме впровадження яких в Україні проводиться у відповідності з Постановою Кабінету Міністрів України № 244 від 19.03.97 р.

Як свідчать дослідження німецьких експертів, підтверджені аналітиками Європейського Союзу, за період з 1960 по 1990 роки третина щорічного економічного зростання Німеччини (близько 30 млрд. марок) є саме результатами впровадження нових стандартів. У рамках угоди про партнерство і співробітництво між Україною та ЄС наша країна взяла на себе зобов'язання гармонізувати законодавство, норми, правила, стандарти, процедури з оцінки відповідності зі світовою та європейською практикою. Держспоживстандарт України створив Головний фонд нормативних документів, який містить більше 4 тис. національних стандартів (ДСТУ), 18,7 тис. міждержавних стандартів (ГОСТ), більш 16 тис. стандартів ISO, більш 8 тис. стандартів IEC, більш 8 тис. європейських стандартів, а також стандартів Великої Британії, Німеччини, США, Канади, Японії на паперових носіях. Останнім часом фонд поповнюється текстами нормативних документів на електронних носіях.

1.2 Державна система стандартизації. Основні положення

Для контролю якості хімічних продуктів розробляються методи аналізу, які дозволяють кількісно оцінити якість органічних речовин, та затверджуються державні стандарти України (ДСТУ) і відомчі технічні вимоги (ТУ). Стандарт – технічний документ, що містить обов'язкові норми, які характеризують якість даного продукту, методи відбору проб та випробувань, цим же документом нормується упаковка, зберігання та способи транспортування. Стандарти мають силу закону і обов'язкові як для виробників, так і для споживачів хімічної продукції. Державні стандарти та технічні умови розробляють провідні галузеві ін-

ститути міністерств і відомств, також порядові підприємства. В них відображаються останні досягнення науки і техніки, що стосуються як вимог до якості продукції, так і запропонованих методів аналізу. ДСТУ затверджує Держпоживстандарт України. Кожний стандарт має свій реєстраційний номер і позначення про рік затвердження. Наприклад, ДСТУ 2909-94 означає: 2909 – реєстраційний номер стандарту, 94 – рік затвердження (1994).

Технічні умови (ТУ) – нормативний документ, що установлює вимоги до конкретної продукції і регулює відношення між постачальником (розробником, виробником) і споживачем (замовником) продукції, послуг.

ТУ – це невід'ємна частина комплекту технічної документації на продукцію (вироби, матеріали, речовини, послуги), на яку вони поширюються, або самостійний документ.

ТУ розробляють в таких випадках:

– за відсутністю державних і галузевих стандартів (далі стандартів) на продукцію і послуги або при необхідності конкретизації вимог до них;

– при необхідності доповнення та (або) збільшення вимог, норм і правил діючих стандартів на дану продукцію, послуги.

ТУ розробляють на:

– один конкретний вироб, матеріал, речовину, одну послугу тощо;

– декілька конкретних виробів, матеріалів, речовин тощо, групу послуг (групові технічні умови).

ТУ допускається не розробляти, якщо продукція (послуга) може бути випущена за стандартом на конкретний вид продукції, а також за згодою замовника (основного споживача), при наявності:

– технічного завдання (контракту, протоколу, конструкторської документації тощо) – для одиночної продукції;

– конструкторської документації, що входить до комплекту документації виробу – для складових частин цього виробу;

– технічної документації (технічного і конструкторського документу) – для речовин, матеріалів, і напівфабрикатів, що підлягають подальшій обробці та виготовляються в встановленому об'ємі за прямим замовленням одного підприємства;

– зразку-еталону і технічного опису зразка – для непродовольчих товарів народного споживання (за виключенням складної побутової техніки, продукції побутової хімії та транспортних засобів), коли показники їх якості установлені стандартом на групу однорідної продукції;

– контракту для продукції, що призначена тільки для експорту (при додержанні обов'язкових вимог та охорони навколишнього середовища).

Якщо окремі вимоги, що розповсюджуються на дану продукцію, послуги, встановлені в стандартах, ТУ на іншу продукцію, послуги, в програмі та методиці випробувань, конструкторських документах на дану продукцію, то в ТУ ці вимоги не повторюють, а в відповідних розділах ТУ посилаються на ці документи або їх розділи, пункти. Не допускаються посилання на стандарти підприємств.

Як ТУ допускається використовувати міжнародні, регіональні і національні стандарти інших країн на підставі міжнародних домовленостей або з дозволу регіональних організацій чи національних органів зі стандартизації, якщо вимоги усіх документів відповідають вимогам народного господарства, не суперечать діючому законодавству України, а також відсутні розроблені на їх основі державні або галузеві стандарти України.

Строк введення в дію ТУУ встановлює підприємство (організація) – розробник.

За погодженням замовника (основного споживача) допускається не обмежувати термін дії ТУУ. В цьому випадку на титульному листі повинен бути запис «Без обмеження терміну дії».

1.2.1 Порядок присвоєння позначень

Позначення ТУУ, що розробляються підприємствами (організаціями), які мають відому підпорядкованість, проводиться правилами, установленими міністерством (відомством). Позначення ТУ на продукцію будівельного призначення здійснюється за порядком, установленим Мінбудархітектури України. Інші підприємства (організації) присвоюють позначення ТУУ відповідно до прийнятих ними правилах.

Для нових підприємств та об'єднань підприємств рекомендується позначення ТУ складати наступним чином:

– індекс документа (ТУ);
– скороченої назви держави (У);
– код підприємства (організації) – власника оригіналу ТУ (вісім знаків);
– порядковий регістраційний номер (три знаки);
– три останні цифри року затвердження.

Приклад: ТУУ 12345813.001–93. Державна система стандартизації: ДСТУ 1.0–93; ДСТУ 1.1–93; ДСТУ 1.2–93; ДСТУ 1.3–93; ДСТУ 1.4–93; ДСТУ 1.5–93.

1.2.2 Опис стандарту

Опис стандарту складається за наступним планом:

1. Назва та рік затвердження.
2. Визначення. Скорочена характеристика способу одержання, емпірична та структурна формули. Молекулярна маса. Фізичні властивості.
3. Технічні вимоги. Кваліфікація (сортність) продукції. Фізичні показники: густина, температура плавлення, температура кристалізації тощо.

Об'єм отгону у визначеному інтервалі температур. Вміст основної речовини.

Допустимий вміст всіх нормованих (небажаних) домішок. Інші норми: зовнішній вигляд, колір, ступінь помелу тощо.

4. Правила приймання. Відбір вихідної та середньої проби для аналізу.
5. Методи випробувань. Докладно зазначені методи визначення основної речовини та випробування на вміст домішок.

6. Упаковка та маркування. Тара. Позначення на тарі (завод, виробник, сорт, номер партії, вага брутто і номер стандарту).

1.3 Види виробничого аналітичного контролю

Існують дві основні групи методів: маркувальні і пришвидшені (експрес-методи). Поряд с ними мають місце контрольні і арбітражні методи аналізу.

Маркувальні виконують в аналітичній лабораторії відділу технічного контролю (ВТК) підприємства для встановлення кваліфікації, сорту (тобто марки продукту) сировини, допоміжних матеріалів, напівпродуктів і готової продукції. Ці методи відзначаються підвищеною точністю аналізу. Сортність продукту, що аналізується, встановлюють у відповідності до норм, зафіксованих у відповідних стандартах.

Пришвидшені методи застосовуються переважно для контролю перебігу виробничого процесу і виконуються цеховими лабораторіями. Найбільш характерним для цієї групи аналізів є підвищена швидкість виконання.

Контрольні аналізи проводять, коли виникає необхідність перевірки результатів маркувального аналізу. Контрольні аналізи дуже часто це ті ж маркувальні аналізи тільки більш точні внаслідок введення додаткових операцій.

Арбітражні аналізи виконують у тих випадках, коли споживач не згоден з кваліфікацією товарної продукції. Арбітражні аналізи зазвичай доручають незацікавленій стороні. Місце аналізу вибирають згідно домовленості постачальника та споживача.

В цехових лабораторіях аналітичний контроль здійснюється згідно інструкціям, розробленим центральною заводською лабораторією. Такі інструкції повинні бути узгоджені з начальником цеху та затверджені головним інженером заводу.

1.4 Відбір середньої проби

Відбір середньої проби має велике значення для одержання технічної характеристики органічної речовини. Він здійснюється згідно докладної інструкції.

Середньою пробою називають невелику кількість речовини даної партії або даної кількості матеріалу, відібрану для аналізу, хімічний склад якої відповідає середньому складу всієї партії, що аналізується, або всій кількості речовини. Порядок відбору проб із однорідних речовин і матеріалів, а також порядок упаковки та маркування зазначені в спеціальному стандарті.

Підготовка речовини для аналізу складається із відбору первинної і лабораторної проб. Лабораторну пробу відбирають із первинної проби за допомогою розділки. Розділка полягає в подрібнені, перемішуванні та скороченні первісно відібраної проби.

Із порошкоподібних речовин проби відбирають за допомогою щупа, із крупнокристалічних – совком. Щуп – це залізний жолоб, загострений у кінці (рис. 1.1), який вкручувають в глибину матеріалу. Для пастоподібної проби використовують щупи, що мають виступ над жолобом. При повороті щупа навколо

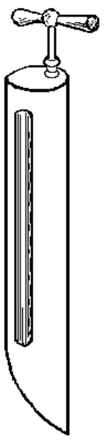


Рисунок 1.1 – Щуп

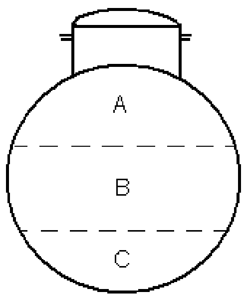


Рисунок 1.2 – Схема відбору проби із цистерни

осі проба потрапляє в жолоб, надлишок її зрізається загостреним виступом. Із жолоба пробу добувають спеціальною лопаткою. Із відібраної первинної проби після розділки здійснюють відбір лабораторної проби в кількості, що зазначена в стандарті або відповідній інструкції. Із рідин, які містяться в цистернах (бензен, толуен, метанол тощо) проби відбирають із кожної цистерни порівну із трьох різних місць (рис. 1.2) за допомогою скляної трубки з відтягнутим кінцем. Відібрані проби наливають в чисту суху банку. Загальний об’єм не повинен бути менше 1 л. Одержану середню пробу ретельно перемішують і розливають в дві чисті сухі банки або склянки. Банки щільно закривають і наклеюють на них етикетки з позначенням заводу-постачальника, назви і сорту продукту, номера партії, дати і місця відбору проби. Одну банку або склянку передають в лабораторію для аналізу, другу опечатують і зберігають на випадок арбітражного аналізу. Якщо матеріали, сировина, готові продукти знаходяться в тарі (бочки, барабани, ящики, мішки, банки), то з партії, що надійшла, відбирають визначену кількість місць або визначений процент із кожної партії.

Для постійного контролю за ходом технологічного процесу відбирають через вентиль або крани індивідуальні проби, які аналізують згідно інструкції. Результати аналізу виражають в грамах на 1 л розчину, а також в масових (на 100 г розчину) або об’ємних (на 100 мл розчину) відсотках.

1.5 Методи визначення вологи

Визначення вологи – це один із найважливіших етапів технічного аналізу. Воно відбувається на всіх стадіях виробництва при аналізі сировини, допоміжних матеріалів і готової продукції.

Волога може входити у склад речовини або у визначених постійних співвідношеннях (кристалізаційна вода), або являти гігроскопичну воду.

Розрізняють методи прямого і посереднього визначення вологи. В основному використовуються посередні методи. До методів прямого визначення вологи відноситься метод Діна і Старка.

1.5.1 Визначення вологи висушуванням

Гігроскопічну вологу видаляють в сушильній шафі при температурі 100-105 ^oC, а кристалізаційну – при 120-130 ^oC, а іноді і більш високій. Деякі рече-

вини висушують спочатку при 50-60 ^{o}C, а потім – при 110 ^{o}C. Висушують речовини до постійної маси.

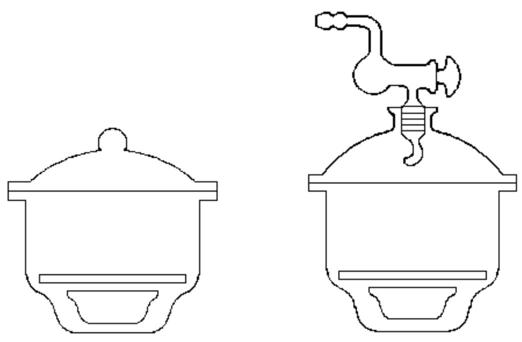
Визначення гігроскопічної вологи в органічних речовинах можуть супроводжувати побічні процеси: випарювання легких компонентів, процеси розкладу, окиснення тощо. В цих випадках гігроскопічну вологу визначають в ексикаторах і вакуум-ексикаторах (рис. 1.3) над водовіднімаючими речовинами (сульфатна кислота, фосфатий ангідрид, прожарений кальцію хлорид тощо). Такий спосіб визначення має великий недолік – він займає багато часу (кілька годин).

Вміст вологи X, %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100, \quad (1.1)$$

де a – маса речовини до висушування, г;

b – маса речовини після висушування, г.



а б

Рисунок 1.3 – Ексикатори

а – звичайний; б – вакуум-ексикатор

1.5.2 Визначення вологи опромінюванням інфрачервоними променями

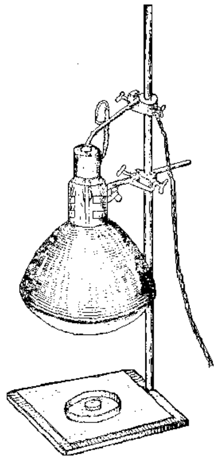


Рисунок 1.4 – Прибор для сушки речовини інфрачервоними променями

Висушування твердих речовин інфрачервоними променями грутується на тому, що при стиканні з предметом ці промені перетворюються на теплову енергію.

В залежності від властивостей речовини визначають тривалість сушіння, а також її умови: розмір наважки (5-10 г подрібненої речовини), відстань речовини від лампи тощо. Підчас роботи необхідно користуватись захисними темними окулярами. Прибор для сушіння речовин інфрачервоними променями складається (рис. 1.4) із лампи потужністю 500 Вт, закріпленої на штативі. Лампа зовні обгорнута алюмінієвим циліндром. Речовину

сушать в чашках Петрі, алюмінієвих бюксах тощо. Відстань від лампи – 5-10 см. Тривалість висушування 3-10 хвилин. Вміст вологи у відсотках обчислюють за формулою 1.1.

1.5.3 Визначення вологи за Діном і Старком

Цей метод грунтується на дистиляції суміші досліджуваної речовини та органічного розчинника, що не змішується з водою. Як розчинники можна використовувати бензен, толуен, ксилен тощо.

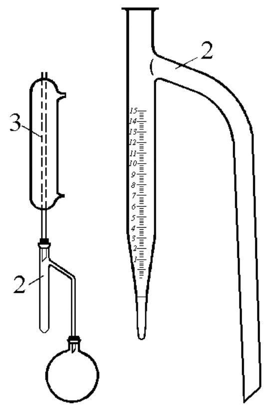


Рисунок 1.5 – Прилад Діна і Старка

1 – колба; 2 – приймач; 3 – холодильник

Дистилят збирають у градуйований приймач і відмічають об’єм перегнаної води. Приймач градуйовано на 10 мл, причому від 0 до 1 ціна поділки 0,05 мл, а від 1 до 10 – 0,2 мл. Цей метод дозволяє визначити вміст вологи в багатьох органічних речовинах (як твердих, так і рідких), нафтопродуктах, ефірних оліях. Він виконується швидше, ніж метод висушування в сушильній шафі і використовується при аналізі речовин, що містять 10-15 % вологи.

Прилад Діна і Старка зображений на рис. 1.5. При кипінні рідини пари води і розчинника потрапляють в холодильник, де конденсуються, і конденсат стікає в приймач.

Перегонка вважається закінченою, коли об'єм води в приймачі не збільшується. Відлік об'єму води проводиться, коли шар розчинника над водою стає прозорим.

Вміст вологи X, %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{V}{a} \cdot 100, \quad (1.2)$$

де V – об’єм води в приймачі, $см^3$;

а – наважка речовини, г.

Цей метод має недоліки:

– прилипання крапель води до стінок внутрішньої трубки холодильника та градуйованого приймача;

– утворення на межі двох шарів емульсії, що перешкоджає виміру відігнаної води. Щоб уникнути їх, треба брати великі наважки досліджуваної речовини.

1.6 Методи визначення фізичних констант

Величина фізичних констант є характеристикою сортності товарної продукції, а іноді і способом визначення ідентичності продукту, що аналізується.

1.6.1 Визначення густини рідин

Густиною речовини називають кількість маси в одиниці об’єму. Її розмірність – г/мл. В технічному аналізі використовують відносну густину, тобто відношення густини даної речовини до густини іншої речовини, взятої в певних умовах. Відносну густину рідких речовин визначають при 20 або 15 °С по відношенню до густини води, взятої при 4 °С, і записують так: ρ_4^{20} або ρ_4^{15}. Відносна густина виражається абстрактним числом.

Якщо густина води була виміряна не при 4 °С, то отриману величину відносної густини рідини треба перерахувати. Для цього густину рідини при даній температурі множать на відношення густини води при тій же температурі до густини води при 4 °С. Наприклад, якщо треба перерахувати відносну густину рідини, визначену відносно густини води при 20 °С, на густину води при 4 °С, то

$$\rho_4^{20} = \frac{\rho_{20}^{20} \cdot 0{,}9982}{1{,}0000} = \rho_{20}^{20} \cdot 0{,}99823 \qquad (1.3)$$

де 0,99823 – густина води при 20 °С, г/мл;
1,00000 – густина води при 4 °С, г/мл.

Для багатьох рідин і розчинів відомі поправочні температурні коефіцієнти α, що дозволяють величину відносної густини, визначену при довільній температурі (для мінеральних кислот в межах 15-30 °С, для ацетатної кислоти – при 15-25 °С), привести до потрібної температури (20 °С) за формулою

$$\rho_4^{20} = \rho_4^{t} + \alpha(t - 20) \qquad (1.4)$$

де t – температура, при якій визначено відносну густину, °С.

Такі ж поправки даються у відповідних стандартах на нафтопродукти.

Визначають відносну густину за допомогою пікнометра і ареометра. У першому випадку визначення є найбільш точними, у другому – найбільш швидкими, але менш точними.

Для визначення відносної густини у першому випадку використовують пікнометри ємкістю від 1 до 100 мл. Величину відносної густини рідини ρ обчислюють за формулою

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}, \qquad (1.5)$$

де m_1 – маса пікнометра, г;
m_2 – маса пікнометра з водою, г;
m_3 – маса пікнометра з досліджуваною рідиною, г.

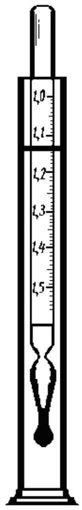


Рисунок 1.6 – Ареометр

Величину відносної густини обчислюють до четвертого десятинного знаку.

Для визначення відносної густини у другому випадку використовують ареометр, тобто скляний тонкостінний циліндричний стержень, що закінчується кулею, заповненою свинцевим дробом або ртуттю (рис. 1.6). На циліндричній частині ареометра є шкала з поділками, що позначають густину рідини, в яку занурюють ареометр, а також і температуру визначення. Часто використовують набір із 17 ареометрів, щоб визначити густину рідин від 0,650 до 1,840 г/см^3. Якщо температура рідини відрізняється від температури, що зазначена на шкалі ареометра, то для визначення істинної відносної густини рідини ρ використовують формулу

$$\rho = \rho_o[1-\beta(t-t_o)] \quad (1.6)$$

де ρ_o – густина за показанням ареометра, г/см^3;

β – коефіцієнт розширення скла; β = 0,0000244, 1/^{o}C;

t – температура рідини, ^{o}C;

t_o – температура шкали ареометра, ^{o}C.

1.6.2 Визначення температури плавлення

Температура плавлення – це температура при якій тверда фаза речовини знаходиться в рівновазі з рідкою. Фіксується в момент, коли зразок переходить в розплав (краплю). Корегована температура плавлення із врахуванням поправки на виступаючий стовпчик термометра.

Температури плавлення хімічно чистих речовин є постійними величинами (їх завжди можна знайти в довідковій літературі). Домішки (вода, смола тощо) призводять до різкого зниження цих величин. Температура плавлення технічної речовини – це інтервал двох температур: початкової, при якій речовина починає плавитись, і кінцевої – коли речовина вся розплавилась. Допускаються невеликі коливання цих величин в межах 1-2 ^{o}C. Наявність великого температурного інтервалу вказує на присутність домішок в досліджуваній речовині.

Прибор для визначення температури плавлення (рис. 1.7) складається із круглодонної колби, в яку налито гліцерин або силіконове масло. Досліджувану речовину висушують протягом 2 годин при 100-105 ^{o}C і поміщають в запаяний з одного кінця капіляр діаметром 1 мм і довжиною 40-60 мм. Шар речовини в капілярі не повинен перевищувати 2-3 мм. Для ущільнення набраної речовини капіляр кидають на тверду поверхню через скляну трубку діаметром 12-16 мм і довжиною 600 мм. Капіляр з речовиною прикріпляють за допомогою резинки до

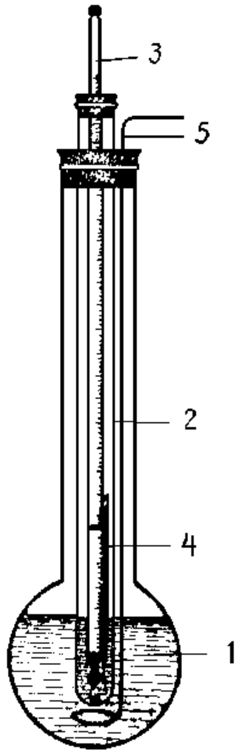


Рисунок 1.7 – Прилад для визначення температури плавлення

1 – круглодонна колба; 2 – пробірка; 3 – термометр; 4 – капіляр з досліджуваною речовиною; 5 – мішалка

термометра і поміщають в прибор. Попередньо невідому речовину випробовують у три стадії. По-перше, перевіряють, горить вона чи не горить, по-друге – плавиться чи не плавиться. По-третє, визначають температуру плавлення експрес-методом, тобто на кульці термометра. Якщо речовина не горить і не плавиться, то вона неорганічна. Якщо горить і плавиться то органічна. Якщо горить, але не плавиться, то це сіль органічної речовини. Тільки знаючи приблизно температуру плавлення, визначену експрес-методом, можна визначати її в приборі.

Спочатку прибор нагрівають до температури на 20-30 ^{o}C нижче передбаченої температури плавлення речовини. Після цього її піднімають із швидкістю не вище 2 ^{o}C за хвилину, а за 5 ^{o}C до очікуваної температури плавлення – із швидкістю 0,5 ^{o}C за хвилину. За початкову температуру плавлення приймають температуру появи першої краплі розплавленої речовини, за кінцеву температуру – появу меніска.

Процес проводять у витяжній шафі або використовують захисні окуляри.

1.6.3 Визначення температури кристалізації

Температура кристалізації – це найбільш висока температура переходу речовини із рідкого стану в твердий, яка протягом короткого часу залишається сталою.

Визначають температуру кристалізації низькоплавких і рідких речовин. Для хімічно однорідних речовин температура кристалізації теоретично повинна збігатися з температурою плавлення.

В процесі застигання велике значення має явище переохолодження. Ступень переохолодження впливає на результати. Невелике переохолодження рідини викликає повільне її застигання, а сильне переохолодження – швидке її застигання.

Для одержання вірних результатів визначення необхідно побудувати криву охолодження в координатах час – температура. В момент кристалізації речовини температура стає сталою внаслідок виділення прихованої теплоти кристалізації. У різних речовин процес застигання може перебігати по різному, що і показують криві застигання на рис. 1.8. В деяких випадках температура залишається сталою протягом незначного часу (b, c), в інших – більш тривалий час (a), тому що в момент кристалізації речовини склад кожної фази не змінюється, і випадіння як перших, так і останніх кристалів речовини відбувається в

одних і тих же умовах. Графічно така температурна зупинка зображується горизонтальною лінією. Криві b і с вказують на явища переохолодження в процесі застигання, при цьому температура швидко піднімається уверх, де затримується на деякий час, а потім знову починає падати. В останньому випадку температурою застигання буде вважатись найбільш висока температура, яка залишається деякий час сталою.

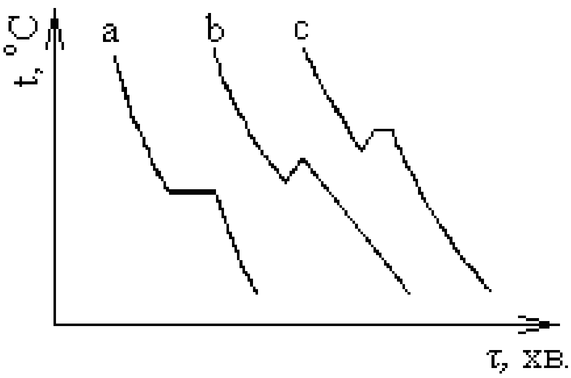


Рисунок 1.8 – Криві застигання

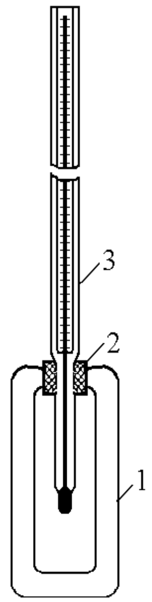


Рисунок 1.9 – Прилад Жукова
1 – посудина з подвійними стінками; 2 – корок; 3 – термометр

Для визначення температури кристалізації речовин, що застигають до 100 °С, використовують прилад Жукова (рис. 1.9).

Прилад Жукова складається із посудини з подвійними стінками, між якими створено вакуум, що сприяє повільному охолодженню вмісту прибора і точному виміру температури.

1.6.4 Визначення температури кипіння

Температура кипіння рідини – це температура, при якій пружність насиченої пари дорівнює зовнішньому тиску.

Для хімічно однорідних речовин, а також азеотропних сумішей температура кипіння залишається сталою протягом всієї перегонки або змінюється у вузькому інтервалі температур. В останньому випадку початкова температура – це температура, при якій в приймач перегоняються перші п’ять крапель рідини, а кінцева температура – 95 % рідини. В технічному аналізі температурою кипіння називають інтервал між початковою і кінцевою температурами.

Визначення температури кипіння для невеликої кількості рідини (за методом Сиволобова) проводять в приладі для визначення температури плавлення

(рис. 1.7). Для цього використовують тонкостінну скляну трубку (1) діаметром 3 мм і довжиною 80 мм, запаяну з одного кінця (рис. 1.10), яку прикріпляють резинкою до термометра замість звичайного капіляра (див. рис. 1.7). В трубку наливають кілька крапель досліджуваної речовини і вставляють відкритий знизу капіляр (2) діаметром 1 мм, який має перетяжку (3). Призначення капіляра – запобігати перегріванню рідини. Цьому сприяє невелика кількість повітря, яке знаходиться у нижній частині капіляра. В процесі нагрівання із капіляра починають виділятись окремі бульбочки повітря, число яких дуже швидко збільшується; під кінець, коли рідина нагріється до температури кипіння, з'являється безперервний ланцюжок маленьких бульбочок пари досліджуваної речовини. В цей момент відмічають показання термометра, яке відповідає температурі кипіння рідини.

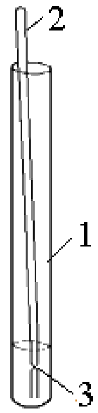


Рисунок 1.10 – Визначення температури кипіння за Сиволобовим

1.6.5 Визначення відгону в означеному інтервалі температур

Для неоднорідних за складом рідин, до яких відносяться технічні продукти органічного синтезу, температуру кипіння не визначають. Технічною характеристикаю для цих речовин є об'єм відгону основної речовини у визначеному інтервалі температур.

В технічному аналізі використовують також фракційну розгонку, коли необхідно розділення суміші, що аналізується, на складові компоненти. Відгін і фракційний склад заміряють циліндром (з точністю до 1 мл) і виражають в об'ємних процентах.

В залежності від властивостей досліджуваного продукту розгонку проводять при нормальному або зниженому тиску. При нормальному тиску ведуть розгонку тих речовин, які не розкладаються при нагріванні або мають невисоку температуру кипіння.

При пониженому тиску, коли треба знизити температуру кипіння, застосовують вакуум-розгонку. В усіх стандартах, в технічних умовах зазначають умови розгонки. Наприклад, в стандарті на метиловий спирт зазначено, що відгін основного продукту проводять при нормальному тиску в інтервалі температур від 64 до 66 ^{o}C. В залежності від сорту відгін складає 97-98 % об. Розгонку проводять в точно визначених умовах. Розміри приладу зазначені в стандарті. Фракційну розгонку проводять обов'язково з застосуванням дефлегматора, вибір якого залежить від фізико-хімічних властивостей рідин, що входять до складу суміші.

Вакуум-перегонку ведуть в колбах Кляйзена, в яких крім термометра, є капіляр (рис. 1.11).

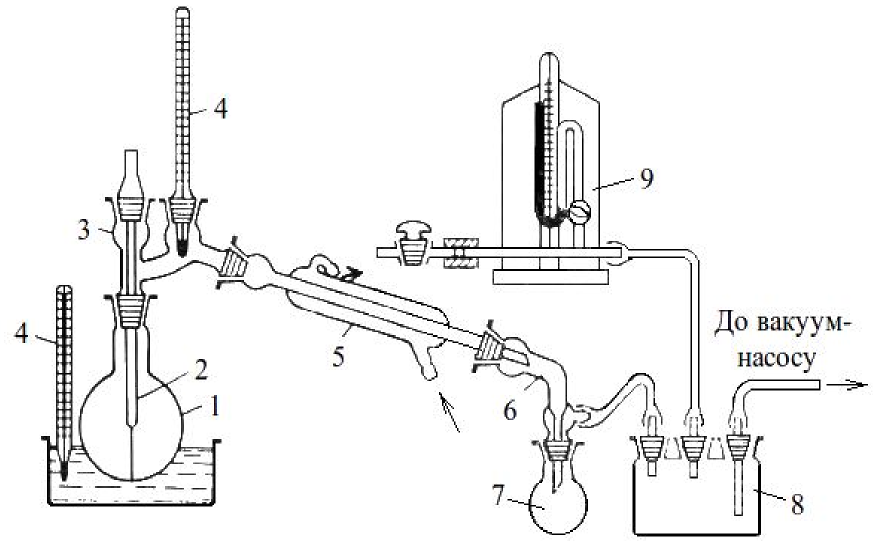


Рисунок 1.11 – Прилад для перегонки у вакуумі

1 – колба Кляйзена; 2 – капіляр; 3 – насадка; 4 – термометри; 5 – холодильник з прямою трубкою (холодильник Лібіха); 6 – алонж з відведенням; 7 – приймач; 8 – запобіжна склянка; 9 – манометр

1.6.6 Визначення показника заломлення

В середовищах з неоднаковою густиною швидкість розповсюдження світла різна. При проходженні із одного середовища в інше промінь змінює свій напрям, тобто заломлюється.

Кут падіння світла (α) з кутом заломлення (β) зв'язаний наступним співвідношенням:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{V_1}{V_2} = n, \qquad (1.7)$$

де V_1 і V_2 – швидкості розповсюдження світла в вакуумі та в досліджуваному середовищі, км/с;

n – показник заломлення.

Показник заломлення позначається n_D^{20}. Верхній індекс позначає температуру, при якій зазвичай проводиться визначення, а нижній – те, що визначення було проведено при використанні натрієвого світла (з довжиною хвилі D – лінії спектра натрію, що дорівнює 589,3 нм).

Крім визначення показника заломлення, часто розраховують величину молекулярної рефракції R, за формулою

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \qquad (1.8)$$

де n – показник заломлення;

M – молярна маса речовини, г/моль;

ρ – густина речовини, г/см^3.

Розрахована за цією формулою молекулярна рефракція повинна дорівнюватись сумі атомних рефракцій, притаманних атомам або групам атомів, що входять до складу молекули досліджуваної речовини.

Співпадіння величини молекулярної рефракції, знайденої експериментально, з розрахованого, доводить чистоту речовини, а також дозволяє робити висновки про структуру даної речовини. Величину показника заломлення визначають за допомогою рефрактометра.

2 Кількісний хімічний аналіз

2.1 Розрахунки у технічному аналізі

Перш за все треба розглянути основні принципи розрахунків, що прийняті в гравіметричному і об’ємному аналізах.

2.1.1 Розрахунки у гравіметричному аналізі

Розрізняють два варіанти визначення вмісту складових частин в аналізуємій пробі.

I варіант. Аналізуєму складову частину речовини визначають в тій же формі, в якій вона знаходиться у взятій пробі. Це стосується визначення вологи, екстракційних речовин, сухого залишку, нерозчинних речовин, летких речовин тощо.

Наприклад, щоб визначити вміст вологи в речовині (a) грамів речовини висушують до сталої маси. Маса сухої речовини дорівнює (b) грамам. Розрахунок вмісту вологи X, %, проводять за формулою

$$X = \frac{b}{a} \cdot 100, \tag{2.1}$$

II варіант. Аналізуєму речовину або її окрему складову частину під дією реактивів переводять у стійку сполуку, що має назву гравіметрична форма.

Наприклад, визначають вміст сульфатної кислоти H_2SO_4 (аналізуєма сполука) через барію сульфат $BaSO_4$ (гравіметрична форма).

Маса прожареного осаду барію сульфату пропорціональна кількості сульфатної кислоти, що міститься в досліджуваній речовині. Виходячи з цього, можна скласти пропорцію:

$$\frac{M_{H_2SO_4}}{M_{BaSO_4}} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{BaSO_4}}, \tag{2.2}$$

де $m_{H_2SO_4}$ і m_{BaSO_4} – маси сульфатної кислоти і барію сульфату, г;

$M_{H_2SO_4}$, M_{BaSO_4} – молярні маси сульфатної кислоти і барію сульфату.

Звідси

$$m_{H_2SO_4} = \frac{m_{BaSO_4} \cdot M_{H_2SO_4}}{M_{BaSO_4}} \tag{2.3}$$

Вміст сульфатної кислоти X, %, визначають за формулою

$$X = \frac{m_{BaSO_4} \cdot M_{H_2SO_4}}{m_{проби} \cdot M_{BaSO_4}} 100, \quad (2.4)$$

Відношення молярних мас, наприклад, $M_{H_2SO_4}$ і M_{BaSO_4} , називають фактором перерахунку і зазначають буквою F. У довідковій літературі наведені значення величини F для речовин, що часто застосовуються [10].

2.1.2 Розрахунки в об'ємному аналізі

Розрахунок поправочних коефіцієнтів

Поправочний коефіцієнт К – це відношення фактичної нормальності (N_p) робочого розчину до заданої нормальності (No), який визначають за формулою

$$K = \frac{N_p}{N_o}, \quad (2.5)$$

Поправочний коефіцієнт дозволяє швидко переходити від заданої нормальності робочого розчину до фактичної. Стандарти на хімічну продукцію та інші аналітичні документи, що використовуються в технічному аналізі, завжди виходять із заданої нормальності розчинів.

Згідно вимогам лабораторної практики величина поправочного коефіцієнту повинна відрізнятись від одиниці не більш, ніж на ± 1 %.

Для приготування більшості розбавлених розчинів можна застосовувати фіксанали, а потім перевіряти нормальність отриманого розчину звичайними аналітичними методами. Фіксанали – запаяні скляні ампули, що містять точно визначену кількість (зазвичай 0,1 моль) хімічної сполуки. Для приготування робочого розчину ампулу розбивають над лійкою, вміст її кількісно переносять у мірну колбу і після розчинення доводять об'єм дистильованою водою до риски.

Пряме титрування

Зазвичай для титрування використовують частину приготованого розчину. В цьому випадку вміст речовини X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot N \cdot K \cdot V_к \cdot E \cdot 100}{m \cdot V_n \cdot 1000}, \quad (2.6)$$

де V –об'єм розчину, витраченого на титрування, мл;

N – молярна концентрація еквівалентів (м.к.е.) розчину, витраченого на титрування, моль екв/л;

K – поправочний коефіцієнт;

E – моль еквівалентів досліджуваної речовини, г/моль екв;

$V_к$ – місткість мірної колби, мл;

m – наважка продукту, г;

V_n – об'єм розчину, взятий для аналізу, мл.

Титрування замісника являє собою окремий випадок прямого титрування. За цією методикою до розчину аналізованої речовини додають надлишок допоміжного реагенту, який в результаті реакції з досліджуваною речовиною утворює еквівалентну кількість нової сполуки, яку відтитровують робочим розчином. Наприклад, при йодометричному визначенні вмісту купруму сульфату перебігає наступний процес:

$$2\,CuSO_4 + 4KI \rightarrow Cu_2I_2 + I_2 + 2K_2SO_4 \qquad (2.1)$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (2.2)$$

Із рівнянь (2.1 і 2.2) випливає, що витрата розчину натрію тіосульфату прямо пропорційна кількості виділеного по реакції йоду, яка у свою чергу еквівалентна вмісту купруму сульфату в аналізованій наважці. З цієї причини в розрахункову формулу можна підставити величину моля еквівалентів купруму сульфату.

Обернене титрування

При оберненому титруванні тільки частина взятого у надлишку першого робочого розчину витрачається на титрування. Частину розчину, що залишилась, відтитровують другим робочим розчином. Кількість досліджуваної речовини відповідає різниці витрачених об'ємів робочих розчинів.

Віднімання можна робити тільки тоді, коли об'єми обох розчинів будуть приведені до одної і теж заданої молярної концентрації еквівалентів, що досягається множенням на відповідні поправочні коефіцієнти (V_1K_1 і V_2K_2).

Вміст речовини X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2)\cdot N \cdot E \cdot V_к \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot V_n}, \qquad (2.7)$$

де V_1 – об'єм першого робочого розчину, взятого у надлишку, мл;

V_2 – об'єм другого робочого розчину, яким відтитровано надлишок першого розчину, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт першого робочого розчину;

K_2 – поправочний коефіцієнт другого робочого розчину;

N – задана молярна концентрація еквівалентів (м.к.е.) робочого розчину, моль екв/л;

E – моль еквівалентів досліджуваної речовини, г/моль екв;

$V_к$ – місткість мірної колби, мл;

m – наважка продукту, г;

V_n – об'єм розчину, взятого для аналізу, мл.

В аналітичній практиці при оберненому титруванні часто користуються поняттям «контрольний дослід». Контрольний дослід дозволяє встановити спів-

відношення використованих робочих розчинів, коли концентрація одного з них невідома. Наприклад, контрольний дослід використовують при визначені вмісту естерів. Як один із робочих розчинів, застосовують спиртовий розчин калію гідроксиду. Молярна концентрація еквівалентів такого розчину не є стабільною, тому її заздалегідь не визначають.

У кожному окремому випадку молярну концентрацію еквівалентів перевіряють по відношенню до розчину кислоти, який має точно встановлену концентрацію.

Наприклад, ефірне число (тобто кількість мг KOH, яка витрачається на омилення суміші естерів, що знаходяться в 1 г органічної речовини) Е.ч., мг KOH/г, визначають за формулою

$$\text{Е.ч.} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 28{,}05}{m}, \qquad (2.8)$$

де V_1 – об'єм розчину хлоридної кислоти (у перерахунку на 0,5 м.к.е. розчин), витраченого на титрування в контрольному досліді, мл;

V_2 – об'єм того ж розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування надлишку KOH після омилення суміші естерів, мл

K – поправочний коефіцієнт;

28,05 – маса KOH, яка відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину HCl, мг;

m – наважка аналізованого продукту, г.

На практиці часто користуються глухим дослідом, щоб виключити вплив домішок, що містяться в аналітичних реактивах – в цьому випадку завантажують всі хімічні сполуки, крім досліджуваної речовини.

В описах стандартів застосовують розрахункові формули в спрощеному вигляді. Наприклад, при визначені вмісту ацетону в технічному метанолі X, %, повна формула має наступний вигляд

$$X = \frac{(10 - V) \cdot 0{,}000968 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 10 \cdot \rho}, \qquad (2.9)$$

де 10 – об'єм точно 0,1 м.к.е. розчину йоду, мл;

V – об'єм точно 0,1 м.к.е. розчину тіосульфату натрію, мл;

0,000968 – маса ацетону, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину йоду, г;

100 – місткість мірної колби, мл;

10 – об'єм метанолу, взятого для аналізу, мл;

ρ – густина метанолу, г/см^3.

Після скорочення ряду величин формула (2.9) набуває вигляд

$$X = \frac{(10 - V) \cdot 0{,}000968}{\rho} \qquad (2.10)$$

2.1.3 Розрахунок молів еквівалентів органічних речовин в окисно-відновних реакціях

Наприклад, необхідно розрахувати масу моля еквівалентів етилового спирту при окисненні його калію перманганатом. Надлишок $KMnO_4$ відтитровують згідно методу йодометрії натрію тіосульфатом. При цьому відбуваються наступні реакції

$$5C_2H_5OH+4KMnO_4+6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH+2K_2SO_4+4MnSO_4+11H_2O \quad (2.3)$$

$$4\ KMnO_4 + 20KI + 16\ H_2SO_4 \rightarrow 10\ I_2 + 12\ K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 16\ H_2O \quad (2.4)$$

$$10\ I_2 + 20\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 20\ NaI + 10\ Na_2S_4O_6 \quad (2.5)$$

Моль еквівалентів етилового спирту розраховують, зіставляючи сполуки, що приймають участь в реакціях 2.3-2.5

$$5\ C_2H_5OH \rightarrow 4\ KMnO_4 \rightarrow 10\ I_2 \rightarrow 20\ Na_2S_2O_3 - 20\ \bar{e} \quad (2.6)$$

Із зіставлення (2.6) видно, що натрію тіосульфат $Na_2S_2O_3$, переходячи в натрію тетратіонат $Na_2S_4O_6$, віддає на відновлення 10 молекул йоду 20 електронів. 20 електронів приходяться в ланцюгу перетворень на 5 молекул C_2H_5OH, тому моль еквівалентів етилового спирту дорівнює 5М/20, тобто 11,5175 г, де М – молярна маса етилового спирту, г/моль.

2.2 Методи випробування речовин на наявність сторонніх домішок

Для встановлення кваліфікації, сортності товарної продукції в практиці заводських лабораторій широко застосовують випробування речовин на вміст сторонніх домішок.

Вміст допустимих забруднень залежить від призначення речовини. В стандартах в розділі «Методи випробувань» наведено ряд випробувань на вміст побічних продуктів синтезу. Для цього використовують як методи гравіметричного і об’ємного аналізу, так і фізико-хімічні методи.

Фізико-хімічні методи дозволяють визначити наявність забруднень в тисячних і десятитисячних частках проценту. Для цих випробувань використовують оптичні методи: колориметрію, нефелометрію, спектрофотометрію, а також хроматографію. Ці випробування дозволяють збільшити кількість визначень, що є дуже важливим в процесі контролю виробництва. Наявність домішок в готовій продукції – це результат побічних реакцій і недостатньої очистки основного продукту.

Внаслідок агресивності реакційного середовища апаратура, що зроблена з металу, може частково кородувати. З цієї причини органічні реактиви випробуються на присутність йонів важких металів (заліза, свинцю, цинку тощо). Деякі домішки виникають в результаті використання у виробництві мінеральних

сполук (солей, кислот, основ). Всі випробування для встановлення сортності товарної продукції можна розділити на дві групи. До першої групи відносяться випробовування на присутність речовин неорганічного походження (залізо, важкі метали, сульфати, хлориди, фосфати тощо), до другої – випробовування на наявність домішок органічних речовин (метиловий спирт, сивушні масла, формальдегід та інші альдегіди, ацетон, феноли тощо). В усіх стандартах в розділі «Технічні вимоги» зазначається допустимий вміст домішок.

Технічну продукцію підрозділяють на сорти. Наприклад, етиловий спирт (гідролізний) випускають у вигляді сорту А і сорту Б. Органічні реактиви, як і неорганічні, можуть мати ряд кваліфікацій за ступенем їх очистки: «х.ч.» – хімічно чисті, «ч.д.а.» – чисті для аналізу, «ч.» – чисті, іноді «ос.ч.» – особливої чистоти, «в.оч.» – вищої очистки.

Часто в технічних вимогах на готову продукцію зазначені однаковий процентний вміст аналізованої речовини для обох сортів. Тоді якість продукції розрізняють за наявністю домішок. Наприклад, ацетатний ангідрид випускається у двох кваліфікаціях: «ч.д.а.» і «ч.». За технічними вимогами вміст хлоридів для «ч.д.а.» повинно бути не більш 0,0003 % і для «ч.» – не більш 0,0005 %. Тоді в наважці в 5 г в першому випадку вміст йона хлору не повинен перевищувати 0,015 мг, а в другому – 0,025 мг.

2.3 Методи хімічного аналізу продуктів органічного синтезу

Аналітичний контроль на всіх стадіях виробництва продуктів органічного синтезу широко використовує об'ємно-аналітичні методи аналізу, які переважно виконуються з більшою точністю і набагато швидше, ніж вагові.

Об'ємно-аналітичні методи, що використовуються при аналізі органічних сполук відрізняються специфічністю. Більшість органічних сполук відноситься до неелектролітів, і тільки порівняно невелика їх частина, як карбонові кислоти, основи і солі, являють собою електроліти. Для більшості органічних речовин методи кількісного визначення базуються на молекулярних реакціях, швидкість яких менша, ніж йонних.

В об'ємно-аналітичних визначеннях здебільшого користуються оборотними реакціями, для яких дуже важливо суворо дотримуватись певних умов реакції: концентрації реагентів, величини витримки, складу середовища тощо.

Для визначення органічних речовин, які є електролітами, використовують переважно ті ж методи, що і при аналізі неорганічних сполук, наведені в курсі аналітичної хімії.

Вибір методу кількісного визначення для більшості органічних сполук залежить від властивостей функціональних груп. Проте не всі типові реакції можуть бути використані. Це залежить від природи сполук, що утворюються, селективності, швидкості процесів тощо.

Технічні продукти можуть вміщати різні сторонні домішки, тому наявність кількох рівноцінних методів аналізу однієї і тієї ж речовини полегшує задачу її кількісного визначення.

Наприклад, формальдегід можна визначати одним із наступних методів: сульфітним, гідроксиламіновим, йодометричним, ртутним і аміачним. У суміші з ацетоном формальдегід належить визначати ртутним методом, тому що ацетон в цих умовах не впливає на результати титрування. Складність будови молекул, наявність ізомерії, а також змішаних функцій в органічних речовинах дозволяє використовувати різні аналітичні засоби для визначення взятої речовини.

Нижче наведені короткі характеристики методів аналізу окремих класів органічних сполук.

2.3.1 Аналіз спиртів

Виробництво спиртів займає значне місце в основному органічному синтезі. Особливе значення має виробництво етилового спирту. Він використовується не тільки як розчинник, але і як сировина в різноманітних синтезах. Метиловий спирт застосовується як розчинник і як реагент в багатьох складних органічних синтезах. Із спиртів жирного ряду широко використовуються ізопропіловий, бутилові, пентилові спирти, із багатоатомних – етиленгліколь, гліцерин і пентаерітрит, із циклічних – циклогексанол, із ненасичених – аліловий спирт.

Всі методи кількісного визначення спиртів можна розділити на фізичні і хімічні. Фізичні методи прості у виконанні і не потребують стільки часу, скільки хімічні. Тому вони широко застосовуються у виробничій практиці. До них відносяться визначення густини, температури кипіння чи об'єму відгону у визначеному інтервалі температур, показника заломлення тощо. Хімічні методи визначення вмісту спиртів базуються на реакціях окиснення і естерифікації. Вміст ненасиченого спирту, як і інших ненасичених сполук визначають методом броматометрії.

Визначення спиртів на основі реакції окиснення

Цей метод можна використовувати за умови відсутності сторонніх відновників. Найчастіше окиснюють розчинами калію дихромату, рідше калію перманганату. Етиловий спирт окиснюють до ацетатної кислоти, метиловий – до формальдегіду або форміатної кислоти. Вторинні спирти, наприклад ізопропіловий спирт, окиснюють до кетонів.

Із багатоатомних спиртів гліцерин кількісно визначають окисненням калію дихроматом до повного згорання органічної речовини. Етиленгліколь окиснюють натрію перйодатом до формальдегіду. Всі ці способи кількісного визначення спиртів відносяться до метода оберненого титрування, тому що окисник беруть у надлишку.

Визначення спиртів на основі реакції етерифікації

Реакцію естерифікації застосовуєть як для визначення вмісту нижчих спиртів жирного ряду (метилового і етилового), так і багатоатомних спиртів. Для ацилювання першої групи спиртів використовують 80-100 %-ну форміатну кислоту:

$$R - OH + HCOOH \rightarrow HCOOR + H_2O, \qquad (2.7)$$

де R – радикал відповідного гідрокарбону.

Цей метод є найбільш точним і швидким. Він дає можливість проводити кількісні визначення, коли вміст спирту змінюються від 1 до 90 %. При аналізі етилового спирту домішки етилового ефіру, альдегідів, гідрокарбонів, бутилового та інших спиртів не заважають визначенню. Добутий етиловий естер форміатної кислоти відганяють. Естер уловлюють розчином лугу і після гідролізу етилформіату обчислюють вміст спирту. Розрахунок ведуть за формулою оберненого титрування (2.7).

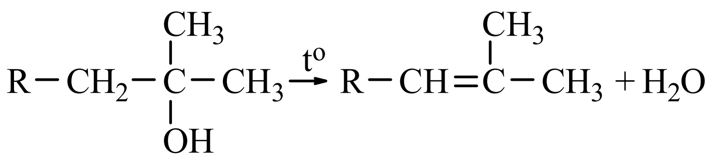
Для кількісного визначення гліцерину, діетиленгліколю та інших спиртів, фенолів та інших гідроксисполук використовують реакцією ацетилювання ацетатним ангідридом:

$$R - OH + CH_3CO - O - OCCH_3 \rightarrow ROCOCH_3 + CH_3COOH \qquad (2.8)$$

При цьому з найбільшою швидкістю реагують первинні спирти, з найменшою – третинні.

Добутий естер ацетатної кислоти після нейтралізації надлишку ацетатного ангідриду гідролізують, і за витратою лугу розраховують вміст спирту. Метод ацетилювання ацетатним ангідридом непридатний для кількісного визначення легколетких спиртів, тому що процес відбувається при нагріванні.

Для третинних спиртів характерна реакція дегідратації, тобто відщеплення води, при нагріванні з утворенням ненасиченої сполуки, наприклад:



(2.9)

Суміш вільних спиртів і сполук, що вміщують гідроксильну групу, приміром гідроксикислот, характеризують так званим ацильним числом, тобто кількістю міліграмів калію гідроксиду, яка необхідна для гідролізу естерів в 1 г речовини.

2.3.1.1 Метиловий спирт технічний

CH_3OH

M=32,04

Безбарвна рідина. Отрута. Добувають каталітичним гідруванням карбону (II) оксиду.

Технічні вимоги. Метиловий спирт випускається у вигляді синтетичного та лісохімічного, двох сортів ρ_4^{20} = 0,791 (перший сорт), 0,795 (другий сорт). Об'єм відгону складає 99,0-97,0 % в інтервалі температур від 63,5 до 66 ^oC. Кислотне

число 0,02-0,04, ефірне число 0,08-0,4, вміст альдегідів і кетонів в перерахунку на ацетон 0,07-0,30 %.

Визначення кислотного числа.

Кислотне число – це кількість міліграмів калію гідроксиду, яке витрачається на нейтралізацію вільних кислот, що знаходяться в 1 г органічної речовини.

Х і д в и з н а ч е н н я. 25 мл досліджуваного зразка спирту переносять в конічну колбу місткістю 200 мл, додають 25 мл води, попередньо нейтралізованої 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Вміст перемішують і титрують 0,1 м.к.е. розчином калію гідроксиду в присутності фенолфталеїну.

Кислотне число (К.ч.), мг КОН/г, обчислюють за формулою

$$\text{К.ч.} = \frac{V \cdot K \cdot 5{,}61}{25 \cdot \rho}, \qquad (2.11)$$

де V – об’єм 0,1 м.к.е. розчину калію гідроксиду, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину калію гідроксиду;

5,61 – кількість калію гідроксиду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину калію гідроксиду, мг;

ρ – густина метанолу, г/см^3.

Визначення ефірного числа

Ефірне число – це кількість міліграмів калію гідроксиду, яке витрачається на омилення суміші естерів, що знаходяться в 1 г органічної речовини.

Х і д в и з н а ч е н н я. Після визначення кислотного числа до розчину приливають 10 мл 0,1 м.к.е. розчину калію гідроксиду, колбу з’єднують із зворотним холодильником і нагрівають протягом 25 хвилин на киплячій водяній бані.

Надлишок розчину калію гідроксиду відтитровують 0,1 м.к.е. розчином хлоридної кислоти.

Ефірне число (Е.ч.), мг КОН/г, обчислюють за формулою

$$\text{Е.ч.} = \frac{(10 \cdot K - V_1 \cdot K_1) \cdot 5{,}61}{10 \cdot \rho}, \qquad (2.12)$$

де К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину калію гідроксиду;

V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для розчину соляної кислоти;

5,61 – маса калію гідроксиду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину калію гідроксиду, мг;

ρ – густина метанолу, г/см^3.

Визначення вмісту альдегідів і кетонів (в перерахунку на ацетон)

Суміш альдегідів і кетонів визначають методом йодометрії. В слаболужному середовищі йод переходить в гіпойодит натрію і окиснює кетони з утворенням йодоформу, а альдегіди – в солі відповідних кислот:

$$I_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaI + NaIO + H_2O \qquad (2.10)$$

$$CH_3-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} + NaIO + NaOH \rightarrow CH_3-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle ONa}{\lessgtr}}} + NaI + H_2O \qquad (2.11)$$

$$(CH_3)_2C{=}O + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow CHI_3 + CH_3-C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle ONa}{\lessgtr}}} + 3NaI + 3H_2O \qquad (2.12)$$

$$3\,I_2 + 6\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 6\,NaI + 3\,Na_2S_4O_6 \qquad (2.13)$$

Моль еквівалентів ацетону розраховують на основі співвідношення речовин, що приймають участь в реакціях (2.10-2.13):

$$(CH_3)_2C{=}O \rightarrow 3I_2 \rightarrow 6Na_2S_2O_3 - 6\bar{e} \qquad (2.14)$$

Моль еквівалентів C_3H_6O дорівнює 1/6 молярної маси ацетону, тобто 9,6801 г.

Х і д в и з н а ч е н н я. 10 мл метанолу наливають в мірну колбу місткістю 100 мл і доводять водою до риски. 10 мл цього розчину переносять в конічну колбу, приливають 20 мл 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду. Вміст перемішують. Приливають 10 мл 0,1 м.к.е. розчину йоду (йод взято у надлишку). Через 10 хвилин вміст колби підкислюють 21 мл 1 м.к.е. сульфатної кислоти (при цьому світло-жовтий розчин стає коричнево-бурим внаслідок виділення вільного йоду) і титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Розчин крохмалю додають в кінці титрування, коли розчин набуває світло-жовтого забарвлення і продовжують титрування до знебарвлення синього розчину. Масову частку ацетону Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(10 \cdot K - V_1 \cdot K_1) \cdot 0{,}000968 \cdot V_к \cdot 100}{10 \cdot 10 \cdot \rho}, \qquad (2.13)$$

де К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину йоду;

V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

$V_к$ – місткість мірної колби, мл;

0,000968 – маса ацетону, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину йоду, г;

ρ – густина метанолу, г/мл.

2.3.1.2 Етиловий спирт-ректифікат

C_2H_5OH

M=46,07

Безбарвна прозора, летка, легкозаймиста рідина. Добувають шляхом спиртового бродіння речовин, що містять вуглеводи.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини ρ_4^{20} від 0,805 до 0,812, розрахований із відносних густин від 95,1 до 96,9 % об. Вміст альдегідів в перерахунку на безводний спирт – не більше 0,0005-0,002 % об, сивушного масла – не більше 0,0005-0,003 % об, естерів в перерахунку на етилацетат в 1 л безводного спирту – не більше 30-50 мг, фурфуролу не повинно бути.

Визначення вмісту етилового спирту

Вміст спирту визначають за допомогою спиртоміра (ареометра).

Визначення вмісту естерів

Хід визначення. До 100 мл спирту, нейтралізованого 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну, додають 10 мл 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду і кип'ятять в колбі із зворотним холодильником протягом 1 години. Вміст естерів Х, мг/л, в перерахунку на етилацетат обчислюють за формулою

$$X = \frac{(10 \cdot K - V_1 K_1) \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 8{,}81}{100 \cdot C}, \qquad (2.14)$$

де К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

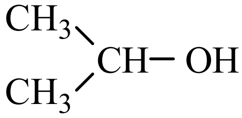
V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину сульфатної кислоти, витраченого на титрування надлишку лугу, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину сульфатної кислоти;

8,81 – маса етилацетату, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, мг;

С – концентрація спирту, % об.

2.3.1.3 Ізопропіловий спирт



M=60,1

Безбарвна або слабо-жовта рідина. Добувають гідратацією пропену в присутності сульфатної кислоти.

Технічні вимоги. Промисловість випускає ізопропіловий спирт двох сортів. ρ_{20}^{20} від 0,785 до 0,787 (перший сорт) і від 0,817 до 0,820 (другий сорт). Вміст основної речовини не менше 99,0 % для першого сорту і 85 % – для другого сорту, сульфатної кислоти – 0,002-0,005 %, ненасичених сполук (за бромним числом) – 0,01-0,02; фракції, що википає при температурі від 0 до 79 ^{o}С (у другому сорті) – не більше 2,5 %. Волога (за Фішером) – не більше 0,5 %.

Визначення вмісту ізопропілового спирту

Визначення базується на реакції окиснення вторинних спиртів до кетонів. Як окисник використовують калію дихромат в кислому середовищі, витрату якого визначають методом йодометрії:

$$3\,(CH_3)_2CH{-}OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow 3\,(CH_3)_2C{=}O + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O \qquad (2.15)$$

$$3\,(CH_3)_2C{=}O + 9I_2 + 12\,KOH \rightarrow 9\,KI + 3\,CHI_3 + 3\,CH_3(KO)C{=}O + 9\,H_2O \qquad (2.16)$$

$$9\,I_2 + 18\,Na_2S_2O_3 \rightarrow 18\,NaI + 9\,Na_2S_4O_6 \qquad (2.17)$$

Моль еквівалентів ізопропілового спирту розраховують, зіставляючи речовини, що приймають участь в реакціях (2.15-2.17):

$$3\,(CH_3)_2CH{-}OH \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow 9I_2 \rightarrow 18\,Na_2S_2O_3 - 18\bar{e}$$

Моль еквівалентів C_3H_8O дорівнює 3M/18 або 1/6 молярної маси ізопропілового спирту, тобто 10,016 г.

Х і д в и з н а ч е н н я. Наважку 1,20-1,50 г спирту зважують на технічних вагах в мірній колбі місткістю 500 мл, куди попередньо вносять 100 мл 45 %-ного розчину сульфатної кислоти. Після цього повільно протягом 10 хвилин із бюретки приливають 50 мл 1 м.к.е. розчину калію дихромату при постійному перемішуванні. Суміш залишають стояти на 30 хвилин, після чого доводять об'єм розчину в мірній колби до риски.

Піпеткою відбирають 25 мл отриманого розчину, переносять в конічну колбу місткістю 500 мл, яка містить 100 мл води. Приливають 25 мл 10 %-го розчину калію йодиду. Колбу закривають корком і залишають у темному місці на 10 хвилин. Після цього йод, що виділився, титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Коли суміш у колбі стане світло-жовтою, додають 1-2 мл 1 %-го розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення синього розчину.

В цих же умовах проводять контрольний дослід. Масову частку ізопропілового спирту X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}0010016 \cdot 500 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.15)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на контрольне титрування, мл;

V_0 – об'єм 0,1 н. розчину натрію тіосульфату, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,0010016 – маса ізопропілового спирту, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

а – наважка ізопропілового спирту, г.

Визначення вмісту ненасичених сполук.

Вміст ненасичених сполук виражають через величину бромного числа. Бромне число – це кількість грамів брому, що приєднується до 100 г аналізованої речовини.

Під час дії на ненасичені сполуки водного розчину брому має місце приєднання не брому, а гіпобромітної кислоти, що утворюється при гідролізі брому в воді. Сумарно ці реакції, наприклад, для пропену, мають вигляд:

$$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBr + HOBr \qquad (2.18)$$

$$HOBr + CH_3{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_2OH$$

$$Br_2 + CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CHBr{-}CH_2OH + HBr \qquad (2.19)$$

З рівняння (2.19) видно, що 50 % всього зв'язаного брому повинно перейти в HBr. Кількість HBr визначають методом йодометрії, вводячи в розчин за допомогою йодид-йодатної суміші (KIO_3 + KI).

Йод, що виділяється, титрують натрію тіосульфатом:

$$KIO_3 + 5\ KI + 6\ HBr \rightarrow 6\ KBr + 3\ I_2 + 3\ H_2O \qquad (2.20)$$

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6 \qquad (2.21)$$

Кількість зв'язаного брому розраховують за різницею об'ємів взятого 0,1 м.к.е. розчину брому та витраченого на обернене титрування 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату.

Х і д в и з н а ч е н н я. В конічну колбу місткістю 250 мл з притертою пробкою вносять 25 мл ізопропілового спирту і приливають надлишок 0,1 м.к.е. розчину брому (до незникаючого при збовтуванні жовтого забарвлення розчину). Суміш залишають на 5 хвилин, додають 70 мл йодат-йодидної суміші і через 5 хвилин йод, що виділяється, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Коли суміш у колбі стане світло-жовтою, додають 1-2 мл 1 %-ного розчину крохмалю і продовжують титрування до знебарвлення синього розчину.

Бромне число (Б.ч.), г/100г, розраховують за формулою

$$Б.ч. = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2)\cdot 0{,}008\cdot 100}{25\cdot\rho}, \qquad (2.16)$$

де V_1 – об’єм взятого для визначення 0,1 м.к.е. розчину брому, витраченого на контрольне титрування, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину брому;

V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування йоду, мл;

K_2 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,008 – маса брому, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину брому, г;

ρ – густина ізопропілового спирту, г/см^3.

2.3.1.4 Бутиловий спирт технічний

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$$
$$M=74{,}12$$

Безбарвна рідина. Добувають бродінням глюкози під впливом особливих бактерій.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} = 0,808-0,812. Об’єм відгону в інтервалі температур 115-118 ^{o}C – не менше 95 об %, ацетильне число – не нижче 730.

Визначення ацетильного (гідроксильного) числа

Ацетильне (гідроксильне) число – це кількість міліграмів калію гідроксиду, що витрачається на нейтралізацію ацетатної кислоти, яка утворилась в результаті омилення після ацетилювання 1 г органічної речовини. Ацетильне число дозволяє визначити загальний вміст спиртів в досліджуваній речовині.

Хід визначення. У скляну тонкостінну трубку, запаяну з одного кінця, уводять 0,5 г бутилового спирту. Величину наважки визначають двома зважуваннями (до і після наповнення трубки бутиловим спиртом). Приливають 1 мл ацетатного ангідриду. Відкритий кінець трубки обережно відтягують і запаюють, охолоджуючи при цьому нижній кінець трубки водою. Запаяну трубку закріплюють в штативі і опускають у водяну баню майже повністю, залишаючи невелику частину верхнього кінця над водою. В киплячий водяній бані пробу витримують протягом 1 години. Після охолодження трубки з наважкою переносять в товстостінну склянку з притертою пробкою, куди попередньо наливають 50 мл води. Щільно закривши склянку пробкою, струшують кілька разів так, щоб розбилась трубка. Після цього склянку опускають на 30 хвилин в воду, нагріту до 50 ^{o}C, час від часу струшуючи її. Після охолодження до температури навколишнього середовища в склянку додають кілька крапель розчину фенолфталеїну і нейтралізують вільну ацетатну кислоту, яка утворилась в результаті омилення ацетатного ангідриду, що не вступив в реакцію ацетилювання. Додають 25 мл 0,5 м.к.е. спиртового розчину калію гідроксиду і стільки ж етилового спирту, щоб одержати прозорий розчин.

Склянку витримують протягом 15 годин при температурі 20-25 °С (естер, що утворився омилюється без нагрівання) після чого надлишок калію гідроксиду відтитровують 0,5 м.к.е. розчином хлоридної кислоти. Одночасно проводять контрольне титрування однакового об'єму 0,5 м.к.е. спиртового розчину калію гідроксиду.

Ацетильне число (А.ч.), мг КОН/г, обчислюють за формулою

$$\text{А.ч.} = \frac{(25 \cdot K - V_1 \cdot K_1) \cdot 28{,}05}{a}, \qquad (2.17)$$

де 25 – об'єм 0,5 м.к.е. спиртового розчину калію гідроксиду, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. спиртового розчину калію гідроксиду;

V_1 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, мл

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

28,05 – маса калію гідроксиду, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину калію гідроксиду, мг;

а – наважка бутилового спирту, г.

2.3.1.5 Гліцерин (1,2,3-пропантріол)

$$CH_2OH–CHOH–CH_2OH$$

M=92,10

Безбарвна сироподібна рідина. Добувають гідролізом жирів або із пропену.

Технічні вимоги. Дистильований гліцерин випускають чотирьох сортів: хімічно чистий, динамітний, дистильований (1-го і 2-го сорту). Вміст гліцерину в межах: для хімічно чистого – 94 %, динамітного – 98 %, дистильованого – 88-94 %, ρ_{15}^{15} =1,262-1,264.

Визначення вмісту гліцерину

Визначення вмісту гліцерину проводять за допомогою рефрактометра та окисненням калію дихроматом в кислому середовищі.

Метод визначення гліцерину окисненням калію дихроматом в кислому середовищі дає точні результати тільки тоді, коли в аналізованому продукті відсутні побічні речовини, здатні до окиснення. До них відносяться жирні кислоти, рідше речовини альдегідного характеру. Після нейтралізації розчину гліцерину жирні кислоти осаджують розчином плюмбуму гідроксиду ацетату. Розчин фільтрують, частку його переносять в колбу і окиснюють за реакцією:

$$3C_3H_5(OH)_3+7K_2Cr_2O_7+28H_2SO_4 \rightarrow 9CO_2+40H_2O+7K_2SO_4+7Cr_2(SO_4)_3 \qquad (2.22)$$

Окиснений розчин переносять в мірну колбу і визначають методом йодометрії кількість калію дихромату, який вступив в реакції:

$$7\ K_2Cr_2O_7 + 42\ KI + 49\ H_2SO_4 \rightarrow 28K_2SO_4 + 21I_2 + 7Cr_2(SO_4)_3 + 49H_2O \quad (2.23)$$

$$21\ I_2 + 42\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 42\ NaI + 21\ Na_2S_4O_6 \quad (2.24)$$

Моль еквівалентів $C_3H_5(OH)_3$ розраховують, зіставляючи речовини, що приймають участь в реакціях (2.22-2.24):

$$3\ C_3H_5(OH)_3 \rightarrow 7\ K_2Cr_2O_7 \rightarrow 21\ I_2 \rightarrow 42\ Na_2S_2O_3 - 42\ \bar{e}$$

Моль еквівалентів $C_3H_5(OH)_3$ дорівнює 3М/42, тобто 1/14 молярної маси, тобто 6,5785 г.

Хід визначення. Наважку гліцерину близько 2 г переносять в мірну колбу місткістю 250 мл і трохи розбавляють водою. Якщо розчин має лужну реакцію, то його обережно підкислюють розбавленою ацетатною кислотою. Коли перестає виділятись газ (якщо в розчині були присутні розчинні карбонати), обережно підлужують розчином соди до слаболужної реакції за фенолфталеїном.

Якщо розчин гліцерину має кислу реакцію, то його підлужують розчином соди. Додають розчин плюмбуму гідгоксиду ацетату, доки не припиниться випадіння осаду. Після цього вміст мірної колби доводять водою до риски. Для компенсації об'єму, який займає осад, що утворюється в результаті введення в розчин солі плюмбуму, додають із бюретки 0,15 мл води на кожні 10 мл розчину плюмбуму гідроксиду ацетату. Розчин фільтрують через сухий фільтр до одержання прозорої рідини.

Із прозорого фільтрату відбирають піпеткою 25 мл розчину калію дихромату, 50 мл сульфатної кислоти густиною 1,23 г/см^3. Покривши колбу невеликим перевернутим стаканчиком, занурюють її в киплячу водяну баню на 2 години. Потім розчин охолоджують і переливають в мірну колбу місткістю 500 мл і доводять водою до риски.

Для визначення надлишку калію дихромату в колбу місткістю 1 л наливають 20 мл 10 %-го розчину калію йодиду, 20 мл 10 %-ної хлоридної кислоти і 50 мл окисненого розчину. Через 3-5 хвилин розчин розбавляють водою до 500 мл і титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату в присутності 1 %-ного розчину крохмалю, який додають, коли розчин набуває солом'яно-жовтого забарвлення.

Одночасно в тих же умовах проводять контрольне титрування з тією же кількістю калію дихромату із приготовленого для роботи розчину.

Масову частку гліцерину Х, %, визначають за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}00065785 \cdot 500 \cdot 250 \cdot 100}{a \cdot 50 \cdot 25}, \quad (2.18)$$

де V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування контрольного розчину, мл;

V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на основний дослід, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

а – наважка гліцерину, г;

0,00065785 – маса гліцерину, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г.

2.3.1.6 Пентаеритрит

$$C(CH_2OH)_4$$
$$M=136,15$$

Білий кристалічний порошок з жовтуватим або сіро-блакитним відтінком. Застосовується у виробництві смол. Добувають конденсацією формальдегіду з ацетальдегідом.

Технічні вимоги. Температура плавлення не нижче 250 ^oC для сорту А і 210 ^oC для сорту Б. Вміст води і летких речовин – не більше 0,2-0,5 %, сахаристих речовин в перерахунку на глюкозу – не більше 0,01-0,05 %, гідроксильне число – не менше 1560-1620 мг КОН/г.

Визначення гідроксильного числа

Гідроксильне (ацетильне) число – це кількість міліграмів калію гідроксиду, що витрачається на нейтралізацію ацетатної кислоти, яка утворилась в результаті омилення після ацетилювання 1 г органічної речовини.

Х і д в и з н а ч е н н я. 0,3 г попередньо висушеного до постійної маси при 100-105 ^oC досліджуваного продукту переносять в конічну колбу місткістю 250 мл і приливають 5 мл суміші для ацетилювання. Вміст колби не треба струшувати. Колбу з’єднують із зворотним холодильником, ставлять у гліцеринову баню і нагрівають протягом 1 години при температурі 95 ^oC.

Потім колбу виймають, дають охолонути, обережно (по стінкам) приливають 1 мл води і суміш взбовтують. Через 20 хвилин в колбу приливають 5 мл нейтралізованого в присутності фенолфталеїну спирту і ацетатну кислоту, що виділилась титрують 0,5 м.к.е. розчином калію гідроксиду з тим же індикатором. В тих же умовах проводять контрольне титрування точно такого ж об’єму суміші для ацетилювання.

Гідроксильне число (Г.ч.), мг/г, розраховують за формулою

$$Г.ч. = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 28,05}{a}, \qquad (2.19)$$

де V_1 – об’єм 0,5 м.к.е. калію гідроксиду, витраченого на контрольне титрування, мл;

V_2 – об’єм 0,5 м.к.е. калію гідроксиду, витраченого на основний дослід, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину калію гідроксиду;

а – наважка пентаеритриту, г;

28,05 – маса калію гідроксиду, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину калію гідроксиду, мг.

2.3.1.7 Діетиленгліколь

$$CH_2OH–CH_2–O–CH_2–CH_2OH$$
$$M=106,12$$

Безбарвна рідина. Добувають із етиленоксиду.

Технічні вимоги. Випускають трьох сортів. ρ_4^{20} = 1,1158-1,1163. Вміст діетиленгліколю – 96,5-96,7 %, етиленгліколю – 0,2-1,0 %, число омилення – 0,1-0,4. Температурні границі кипіння: 244,0-247,5 ^oC, 241-250 ^oC і 240-250 ^oC. Відгін складає для I сорту 98 мл, для II і III сортів – 96 мл.

Визначення вмісту діетиленгліколю

Роздільне визначення ді- і моногліколей можна проводити за допомогою реакції окиснення. В одній пробі окисненням калію дихроматом в кислому середовищі визначають суму гліколей, в другій пробі натрію перйодатом окиснюють тільки етиленгліколь.

Вміст діетиленгліколю за стандартом визначають за допомогою реакції естерифікації ацетатним ангідридом в присутності піридину.

Ацетатна кислота, що утворюється в цієї реакції, дає нейтральну сіль – ацетат піридину $C_5H_5N{\cdot}CH_3COOH$

$$O\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2-OH\\CH_2-CH_2-OH\end{matrix}\right. + 2\,(CH_3CO)_2O + 2\,C_5H_5N \rightarrow$$
$$\rightarrow O\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2OCOCH_3\\CH_2-CH_2OCOCH_3\end{matrix}\right. + 2\,C_5H_5N{\cdot}CH_3COOH \qquad (2.25)$$

Надлишок ацетатного ангідриду відтитровують розчином лугу. Одночасно титрують і ацетат піридину. Паралельно титрують точно такий же об'єм суміші для ацетилювання, який було взято в основному досліді (контрольний дослід).

Моль еквівалентів $C_4H_{10}O_3$ дорівнює 1/2 молярної маси, тобто 53,06 г.

Приготування суміші для ацетилювання. 350 мл свіжеперегнаного піридину (фракція 114-115 ^oC) змішують із 150 мл свіжеперегнаного ацетатного ангідриду (фракція 138-140 ^oC). Зберігають в темній склянці.

Хід визначення. Наважку 0,5-0,7 г діетиленгліколю переносять в конічну колбу місткістю 200 мл з притертою пробкою, приливають точно 10 мл суміші для ацетилювання і кип'ятять протягом 20 хвилин із зворотним повітряним холодильником. Кипіння не повинно бути бурхливим. Після охолодження суміші, в колбу приливають 100 мл води, промивають при цьому невеликими

порціями холодильник. Промивні води і основний розчин збирають разом і титрують разом 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення.

Масову частку діетиленгліколю X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}05306 \cdot 100}{a}, \tag{2.20}$$

де V_0 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування в контрольному досліді, мл;

V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

а – наважка діетиленгліколю, г;

0,05306 – маса діетиленгліколю, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г.

Визначення вмісту етиленгліколю

Визначення вмісту етиленгліколю в суміші з діетиленгліколем проводять методом окиснення натрію перйодатом в слабокислому середовищі:

$$CH_2OHCH_2OH + NaIO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow HIO_3 + NaHSO_4 + H_2O + 2H{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow H}\end{smallmatrix} \tag{2.26}$$

Моль еквівалентів $C_2H_6O_2$ дорівнює 1/2 молярної маси етиленгліколю, тобто 31,035 г.

Надлишок натрію перйодату відтитровують методом йодометрії через арсенітну кислоту. Реакцію окиснення арсенітної кислоти натрію перйодатом проводять в присутності калію йодиду як каталізатора.

Залишкову кількість арсенітної кислоти титрують йодом в слаболужному середовищі (додають натрію гідрокарбонат) для зв'язування йодидної кислоти:

$$HIO_3 + H_3AsO_3 \rightarrow HIO_2 + H_3AsO_4 \tag{2.27}$$

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HI + H_3AsO_4 \tag{2.28}$$

$$2\,HI + 2\,NaHCO_3 \rightarrow 2\,NaI + 2\,H_2O + 2\,CO_2 \tag{2.29}$$

За різницею об'ємів розчину йоду, витрачених, на основний і контрольний досліди, розраховують вміст етиленгліколю.

Х і д   в и з н а ч е н н я. 10 г етиленгліколю розчинять в 25 мл води в конічній колбі місткістю 300 мл. До розчину приливають 30 мл 0,1 м.к.е. розчину натрію перйодату і перемішують.

Після п’ятнадцятихвилинної видержки в колбу додають послідовно 30 мл насиченого розчину натрію гідрогенкарбонату, 50 мл розчину арсенітної кислоти і 1 мл 10 %-ного розчину калію йодиду. Потім додають ще трохи кристалічного натрію гідрогенкарбонату з таким розрахунком, щоб деяка кількість залишилась на дні колби.

Суміш титрують 0,1 м.к.е. розчином йоду до появи слабо-жовтого забарвлення (або синього забарвлення, якщо до розчину в кінці титрування було додано розчину крохмалю).

В тих же умовах проводять контрольне титрування. Треба пам’ятати, що витрата об’єму розчину йоду в контрольному досліді незначна. Масову частку етиленгліколю X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}0031035 \cdot 100}{10}, \qquad (2.21)$$

де V – об’єм 0,1 м.к.е. розчину йоду, витраченого наважки, мл;

V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину йоду, витраченого на контрольний дослід, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину йоду;

0,0031035 – маса етиленгліколю, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину йоду, г.

2.3.2 Аналіз етерів

Дієтиловий ефір широко використовується як розчинник в органічному синтезі, також у медицині як препарат для загального наркозу. Є відходом у виробництві синтетичного каучуку.

Із циклічних етерів велике значення має етиленоксид, що використовують в синтезі каучукоподібних речовин, пластичних мас, розчинників, емульгаторів, барвників, лікарських препаратів.

Методи аналізу етерів в основному обмежують перевіркою фізичних констант: густини, температури кипіння, показника заломлення тощо. Кількісне визначення дієтилового ефіру методом окиснення проводять тільки в сильно розбавлених водних розчинах.

Вміст дієтилового ефіру у відході виробництва каучуку визначають за різницею (100-z), де z – процентний вміст всіх інших домішок.

2.3.2.1 Дієтиловий ефір (відхід)

$$H_5C_2{-}O{-}C_2H_5$$

M=74,12

Безбарвна летка, легкозаймиста рідина, утворює з повітрям вибухову суміш. Добувають міжмолекулярною дегідратацією етилового спирта.

Т е х н і ч н і   в и м о г и. Вміст діетилового ефіру – не менше 90 %, ненасичених вуглеводнів – не більше 4 %. В ефірі визначають вміст етилового спирта, альдегідів і води.

Визначення вмісту етилового спирту

Якщо аналізований продукт, крім спирту, містить і інші речовини, здатні до окиснення, то їх попередньо видаляють.

Діетиловий ефір видаляють продуванням повітря через взяту на аналіз рідину. Альдегід при кіп'ятінні досліджуваної рідини з розчином лугу окиснюється. Ненасичені сполуки бромують.

Етиловий спирт відгоняють і визначають його вміст окисненням калію дихроматом в кислому середовищі за реакцією:

$$3C_2H_5OH+2K_2Cr_2O_7+8H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOH+2K_2SO_4+2Cr_2(SO_4)_3+11H_2O \quad (2.30)$$

Надлишок калію дихромату, що не вступив в реакцію, визначають методом йодометрії за реакціями (2.31, 2.32):

$$2\ K_2Cr_2O_7+12\ KI+14\ H_2SO_4 \rightarrow 8\ K_2SO_4+6\ I_2+2\ Cr_2(SO_4)_3+14\ H_2O \quad (2.31)$$

$$6\ I_2+12\ Na_2S_2O_3 \rightarrow 12\ NaI+6\ Na_2S_4O_6 \quad (2.32)$$

Із співставлення речовин, що приймають участь в реакціях, розраховують величину моля еквівалентів етилового спирту за схемою:

$$3\ C_2H_5OH \rightarrow 2\ K_2Cr_2O_7 \rightarrow 6\ I_2 \rightarrow 12\ Na_2S_2O_3 - 12\ \bar{e} \quad (2.33)$$

Моль еквівалентів C_2H_5OH дорівнює 3М/12, тобто 1/4 молярної маси етилового спирту, тобто 11,52 г.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В попередньо зважену колбу з притертою пробкою приливають 30 мл води, вносять піпеткою близько 3,5 г охолодженого до 0 ^oC досліджуваного продукту і проводять повторне зважування. За різницею зважувань визначають масу взятої наважки для аналізу.

Колбу закривають пробкою, що має два отвори, в які вставлені дві скляні трубки. Одна з них доходить до дна, друга на 5 мм виходить з пробки і використовується для з'єднання колби з вакуум-насосом, щоб видалити діетиловий ефір. Протягом 15 хвилин через досліджувану рідину пропускають бульбочки повітря.

Потім в колбу добавляють бромну воду до появи слабо-жовтого забарвлення, що не зникає при струшуванні. Приливають 5 мл 50 %-ного розчину натрію гідроксиду. Опустивши в колбу кілька капілярів (для рівномірного кипіння рідини), з'єднують її з прибором для перегонки.

10 мл відгону, що містить етиловий спирт, переносять в конічну колбу місткістю 100 мл, куди перед цим наливають 10 мл 0,2 м.к.е. розчину калію дихромату і 5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Колбу із зворотним холодильником нагрівають на пісчаній бані до кипіння і кип'ятять 5 хвилин.

Після охолодження розчин розбавляють в 4 рази водою і приливають 5 мл 10 %-ного розчину калію йодиду. Йод, що виділяється, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Коли в присутності 0,5 %-ного розчину крохмалю синє забарвлення переходить в світло-зелене, титрування закінчують.

Одночасно проводять контрольний дослід, використовуючи ті ж реактиви, крім досліджуваної речовини, приливають 30 мл води і титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату.

Масову частку етилового спирту X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}001152 \cdot 100}{a}, \qquad (2.22)$$

де V – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на контрольне титрування, мл;

V_o – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на основний дослід, мл;

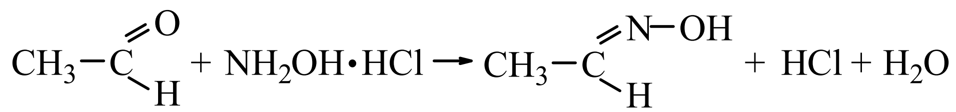
K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

а – наважка діетилового етеру, г;

0,001152 – маса діетилового ефіру, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г.

Визначення вмісту альдегідів

Для визначення використовують гідроксиламіновий метод. Реакція заміщення приводить до утворення оксиму і хлоридної кислоти за рівнянням



(2.34)

За кількістю витраченого об’єму розчину лугу на титрування хлоридної кислоти розраховують вміст альдегідів (в перерахунку на ацетальдегід).

Водний розчин хлориду гідроксиламіну попередньо треба нейтралізувати, бо є можливим його гідролізу.

Моль еквівалентів CH_3CHO дорівнює 44,05 г, тобто молярній масі ацетальдегіду.

Як індикатор застосовують суміш метилового оранжевого і індигокарміну. Титрують до появи зеленого забарвлення.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В попередньо зважену колбу місткістю 100 мл з притертою пробкою, яка містить невелику кількість води і 5 мл 1 м.к.е. розчину хлориднокислого гідроксиламіну вносять 5 мл охолодженого до 0 ^{o}C досліджуваної речовини. За різницею зважувань визначають величину наважки.

Колбу кілька разів струшують і вміст її титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду до появи зеленого забарвлення.

Масову частку ацетальдегіду X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}004405 \cdot 100}{a}, \qquad (2.23)$$

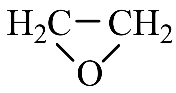
де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування хлоридної кислоти, що утворилась за реакцією, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

а – наважка діетилового ефіру, г;

0,004405 – маса ацетальдегіду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г.

2.3.2.2 Етиленоксид; оксиран



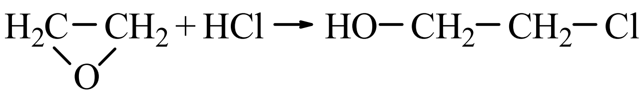
M=44,05

Безбарвна, прозора рідина, пожеженебезпечна і отруйна. Добувають із етилену.

Т е х н і ч н і   в и м о г и. Вміст етиленоксиду – не менше 98,5 %, хлорпохідних – не більше 0,15-0,25 %, ацетальдегіду – не більше 0,80 %. Кислотність в перерахунку на ацетатну кислоту – не більше 0,015 %.

Визначення вмісту етиленоксиду.

Кількісне визначення вмісту етиленоксиду основане на утворенні етиленхлоргідрину за реакцією:



(2.35)

Моль еквівалентів C_2H_4O дорівнює 44,05 г, тобто молярній масі етиленоксиду. Надлишок хлоридної кислоти, взятої для утворення етиленхлоргідрину титрують розчином лугу.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В конічну колбу з гумовою пробкою місткістю 150 мл приливають із бюретки 50 мл 0,5 м.к.е. хлоридної кислоти, після чого колбу закривають пробкою і зважують.

Вміст колби охолоджують до мінус 8-13 ^{o}C і витримують при цій температурі близько 20 хвилин. Потім піпеткою вносять в колбу 0,8 мл етиленоксиду. Закривають її пробкою і після стояння суміші протягом 45 хвилин (колбу час від часу струшують), зважують і обчислюють величину наважки етиленоксиду. Перед зважуванням пробку колби трохи відкривають. Надлишок кислоти відтитровують 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності метилового оранжевого до появи жовтого забарвлення. Масову частку етиленоксиду X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2)\cdot 0{,}022025\cdot 100}{a}, \qquad (2.24)$$

де V_1 – об’єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

V_2 – об’єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, мл;

K_2 – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,022025 – маса етиленоксиду, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г;

а – наважка етиленоксиду, г.

2.3.3 Аналіз альдегідів, кетонів та їх похідних

Альдегіди і кетони знайшли застосування в органічному синтезі. Із хімічних реакцій для кількісного визначення альдегідів і кетонів використовують наступні:

а) реакцію приєднання з утворенням бісульфітних сполук;

б) реакцію заміщення з утворенням альдоксимів і кетоксимів;

в) реакцію окиснення альдегідів і кетонів

Реакція приєднання з утворення бісульфітних сполук

Зазвичай на виробництві при визначенні формальдегіду в формаліні застосовують реакцію утворення бісульфітної сполуки. Цю реакцію використовують також в контролі виробництва запашних речовин, при визначенні форміатного, бензойного, анісового альдегідів тощо.

Взаємодія альдегіду з натрію сульфітом відбувається згідно з реакціями (2.36, 2.37):

$$Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHSO_3 + NaOH \qquad (2.36)$$

$$R{-}CH{=}O + NaHSO_3 \rightleftarrows R{-}CH(OH){-}SO_3Na \qquad (2.37)$$

Сумарне рівняння реакцій:

$$R{-}CH{=}O + Na_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows R{-}CH(OH){-}SO_3Na + NaOH \qquad (2.38)$$

Крім альдегідів, бісульфітні сполуки утворюють тільки метилкетони, що містять групу CH_3CO–, наприклад ацетон:

$$(H_3C)_2C{=}O + NaHSO_3 \rightleftarrows (H_3C)_2C(OH)SO_3Na \qquad (2.39)$$

В водних розчинах бісульфітні сполуки піддаються дисоціації:

$$R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-SO_3Na \rightleftarrows R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-SO_3^- + Na^+ \qquad (2.40)$$

Стійкість цих сполук у розчинах залежить від константи дисоціації рівноваги:

$$R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-SO_3^- \rightleftarrows R-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} + HSO_3^- \qquad (2.41)$$

Інакше кажучи, мірою стійкості бісульфітної сполуки є константа дисоціації, яка має найменшу величину для формальдегіду ($K=1{,}2\cdot10^{-7}$).

В міру розбавлення розчину оборотність реакції збільшується і зменшується точність аналізу. Для розчину формальдегіду розбавлення не заважає ходу визначення внаслідок стійкості утвореної сполуки.

Реакцію утворення бісульфітної сполуки проводять при кімнатній температурі. В лужному або кислому розчині вони гідролізуються з утворенням вільного альдегіду або кетону.

Розчини натрію сульфіту при стоянні внаслідок гідролізу набувають лужну реакцію, тому перед використанням їх нейтралізують кислотою. Нейтралізувати потрібно і розчин формальдегіду, тому що технічний продукт завжди містить певну кількість форміатної кислоти.

Визначення за допомогою натрію сульфіту відноситься до методу прямого титрування. Крім нього, в лабораторній практиці знайшов застосування метод оберненного титрування з використання розчину натрію гідрогенсульфіту (бісульфіту). Надлишок гідрогенсульфіту відтитровують розчином натрію гідроксиду за реакцією:

$$NaHSO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O \qquad (2.42)$$

Реакція заміщення з утворенням альдоксимів і кетоксимів

Для альдегідів і кетонів однією із характерних реакцій є утворення альдоксимів і кетоксимів за реакціями (2.43, 2.44):

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=O + NH_2OH\cdot HCl \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C=N-OH + HCl + H_2O \qquad (2.43)$$

$$R-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} + NH_2OH\cdot HCl \rightarrow R-C\overset{N-OH}{\underset{H}{\lessgtr}} + HCl + H_2O \qquad (2.44)$$

Як робочі розчини використовують спиртові або водні розчини сульфатнокислого гідроксиламіну або хлориднокислого гідроксиламіну. Цей метод нази-

вають гідроксиламіновим. При стоянні розчин солі піддається гидролізу і має кислу реакцію. Тому що кількість кислоти, яка виділяється, еквівалентна вмісту альдегіду або кетону, то за витраченим об'ємом розчину лугу розраховують вміст альдегіду або кетону. Моль еквівалентів досліджуваної речовини дорівнює молярній масі. Як індикатор використовують розчини бромфенолового синього або метилового оранжевого. Якщо речовина, взята на аналіз, погано розчиняється у воді, її розчиняють в спирті.

Досліджуваний розчин і розчин солі гідроксиламіну попередньо нейтралізують. Іноді замість нейтралізації розчину солі гідроксиламіну ставлять "глухий" дослід. В цьому випадку розчин солі гідроксиламіну беруть піпеткою. Витрата лугу на титрування, кислоти, що виділилась в результаті аналізу, повинна бути зменшена на об'єм, витрачений в "глухому" досліді.

Реакція заміщення проходить неоднаково за часом для різних альдегідів і кетонів:

Витримка перед титруванням, хв	
Формальдегід	10
Ацетальдегід	50
Ацетон	10
Ацетоацетатний естер	30
Ацетилацетон	30
Бензальдегід	40

Реакція окиснення альдегідів і кетонів

Альдегіди дуже легко окиснюються. Окиснення кетонів відбувається тільки в присутності сильних окисників, при цьому має місце розрив зв'язків С-С між атомами карбону карбонільної групи та вуглеводневого радикала, в результаті чого утворюється суміш кислот.

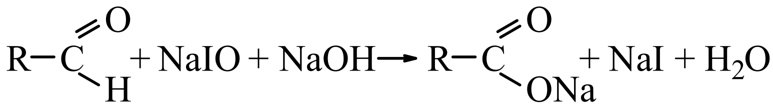
В аналітичній практиці застосовують окиснення альдегідів і кетонів йодом в лужному середовищі. Цим методом визначають формальдегід, ацетон, хлораль тощо. Оскільки моносахариди містять карбонільну групу, то їх також часто визначають окисненням йодом в лужному середовищі.

Йодометричне визначення альдегідів і кетонів можна проводити тільки за відсутністю сторонніх відновників. Реакція окиснення проходить після утворення натрію гіпойодиту:

$$I_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaI + NaIO + H_2O \qquad (2.45)$$

Йодометричний метод визначення формальдегіду придатний тільки для розбавлених розчинів. В концентрованих розчинах елементарний йод реагує з формальдегідом. При аналізі формальдегіду в присутності фенолу і продуктів фенолформальдегідної конденсації краще застосовувати гідроксиламіновий метод.

Натрію гіпойодит окиснює альдегід до відповідної кислоти за схемою:



(2.46)

Моль еквівалентів альдегіду дорівнює ½ його молярної маси.

При стоянні розчину частина натрію гіпойодиту переходить в натрію йодат за реакцією:

$$3\ NaIO \rightarrow 2\ NaI + NaIO_3 \qquad (2.47)$$

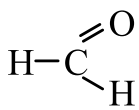
При цьому зв'язаний йод виділяється у вигляді вільного йоду за реакцією:

$$NaIO + NaIO_3 + 6\ NaI + 4\ H_2SO_4 \rightarrow 4\ Na_2SO_4 + 4\ I_2 + 4\ H_2O \qquad (2.48)$$

Надлишок йоду відтитровують розчином натрію тіосульфату (див. реакцію 2.13).

Методика визначення альдегідів і кетонів може змінюватись в залежності від складу і вмісту домішок в технічному продукті.

2.3.3.1 Формалін технічний



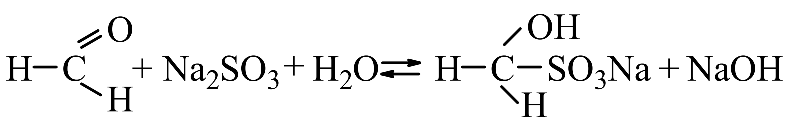
M=30,03

Являє собою водний розчин формальдегіду безбарвний або слабо-жовтого кольору. Формальдегід добувають дегідруванням метанолу над срібним каталізатором.

Технічні вимоги. Випускають двох сортів: ФБМ і ФМ. Вміст формальдегіду в формаліні – 37 %, метилового спирту 5-11 % (для ФМ), кислот в перерахунку на форміатну – не більше 0,04 %, заліза на 100 мл – не більше 0,0005 г.

Визначення вмісту формальдегіду

Формальдегід визначають сульфітним методом за реакцією (2.49):



(2.49)

Моль еквівалентів CH_2O дорівнює 30,03 г, тобто молярній масі формальдегіду.

Хід визначення. Наважку 3-3,5 г формаліну, зважену в бюксі, переносять в конічну колбу місткістю 250 мл і розбавляють невеликим об'ємом води. Приливають 50 мл 25 %-го розчину натрію сульфіту, попередньо нейтралізованого 0,1 м.к.е. хлоридною кислотою в присутності індикатора тимолфталеїну до слабо-блакитного забарвлення.

Луг, що виділяється в результаті реакції, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином хлоридної кислоти. Масову частку формальдегіду X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}0303 \cdot 100}{a}, \qquad (2.25)$$

де V – об'єм 1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування лугу, що виділився, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

0,0303 – маса формальдегіду, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г;

а – наважка формаліну, г.

Визначення вмісту метилового спирту

Метиловий спирт визначають на основі реакції окиснення розчином калію дихромату в кислому середовищі. Одночасно із метиловим спиртом окиснюється також і формальдегід:

$$CH_3OH + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O \qquad (2.50)$$

$$3CH_2O + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O \qquad (2.51)$$

Тому при обчисленні вмісту метилового спирту необхідно із отриманого результату відняти вміст формальдегіду в перерахунку на метиловий спирт.

Величину моля еквівалентів CH_3OH розраховують на основі зіставлення речовин, що приймають участь в реакціях (2.13, 2.31, 2.50):

$$CH_3OH \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow 3\,I_2 \rightarrow 6\,Na_2S_2O_3 - 6\,\bar{e} \qquad (2.52)$$

Моль еквівалентів метилового спирту дорівнює 1/6 молярної маси, тобто 5,340 г.

Х і д в и з н а ч е н н я. В бюкс, вага якого відома, наливають 10 мл формаліну і знову зважують. За різницею розраховують величину взятої наважки. Її переносять в мірну колбу місткістю 1000 мл і доводять водою до риски.

25 мл отриманого розчину переносять в конічну колбу місткістю 250 мл, приливають 25 мл розчину калію дихромату (75 г $K_2Cr_2O_7$ розчиняють в воді, прибавляють 150 г моногідрату і доводять об'єм водою до 1 л) і 50 мл 30 %-ного розчину сульфатної кислоти. Колбу з'єднують із зворотним холодильником і нагрівають протягом 2 годин на киплячій водяній бані. Потім вміст цієї колби переносять в мірну колбу місткістю 500 мл і доводять водою до риски.

В конічну колбу місткістю 1 л наливають 20 мл 10 %-ного розчину калію йодиду, 20 мл 4 м.к.е. хлоридної кислоти і 50 мл отриманого розчину. Загальний об'єм рідини доводять водою до 500 мл і титрують йод, що виділився, 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату.

В кінці титрування, коли розчин набуває слабо-жовтого забарвлення, добавляють 2 мл 0,5 %-ного розчину крохмалю і продовжують титрування до переходу забарвлення в світло-зелене. В тих же умовах одночасно проводять контрольний дослід.

Масову частку метилового спирту X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 500 \cdot 0{,}000534 \cdot 1000 \cdot 100}{a \cdot 25 \cdot 50} - 0{,}711 \cdot X_1, \qquad (2.26)$$

де V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на контрольний дослід, мл;

V_2 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування калію дихромату в основному досліді, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,000534 – маса метилового спирту, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

0,711 – фактор перерахунку формальдегіду на метиловий спирт;

а – наважка формаліну, г.

Визначення вмісту кислот

Хід визначення. 10 мл формаліну зважують в бюксі, потім переносять в колбу місткістю 250 мл, розбавляють водою і титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення.

Розрахунок вмісту кислот в перерахунку на форміатну кислоту X_3, %, ведуть за формулою

$$X_3 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}004603 \cdot 100}{a}, \qquad (2.27)$$

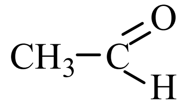
де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,004603 – маса форміатної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка формаліну, г.

2.3.3.2 Ацетальдегід технічний



M=44,05

Безбарвна або слабо-жовта рідина. Добувають методом рідинофазної гідратації ацетилену. Випускають трьох сортів.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} = 0,805-0,822. Вміст ацетальдегіду не менше 99,5 % – для I сорту і не менше 99,1 % – для II сорту (для III сорту – не нормується).

Вміст ацетатного і кротонового альдегідів в суміші для III сорту – не менш 97,5 %. Вміст кротонового альдегіду для I сорту – не більше 0,1 %, для II – не більше 0,25 %. Вміст ацетатної кислоти для всіх сортів – не більше 0,1 %. Ацетилену не повинно бути.

Визначення ацетатного і кротонового альдегідів.

Визначення базується на реакції заміщення з хлоридновкислим гідроксиламіном. При цьому утворюються відповідні оксими за реакціями (2.43 і 2.44).

Хлоридну кислоту, що утворюється в результаті реакції, титрують розчином натрію гідроксиду. За кількістю витраченого розчину натрію гідроксиду розраховують вміст альдегідів. Розрахунок ведуть на ацетатний альдегід. Моль еквівалентів CH_3COH дорівнює 44,05 г, тобто молярній масі ацетальдегіду.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В конічну колбу з притертою пробкою місткістю 100 мл вносять попередньо нейтралізовані 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності бромфенолового синього 50 мл 1 м.к.е. розчину хлоридновкислого гідроксиламіну ($NH_2OH{\cdot}HCl$), добавляють ще 4 краплі того ж індикатора і зважують. Вносять близько 1-2 г досліджуваної речовини, перемішують, закривають пробкою і знову зважують. За різницею розраховують наважку речовини, взятої для аналізу.

Хлоридну кислоту, що утворилась, титрують 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду. Потім суміш залишають на 15 хвилин і, якщо треба, кислоту дотитровують. Забарвлення розчину при цьому переходить із жовто-зеленого в синьо-фіолетове. Масову частку ацетальдегіду X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}04405 \cdot 100}{a}, \qquad (2.28)$$

де V – об’єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,04405 – маса ацетальдегіду, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

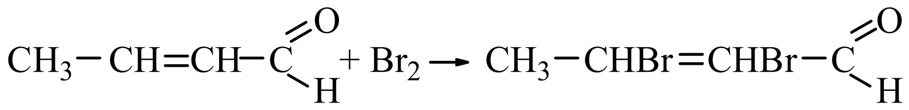
a – наважка аналізованої речовини, г.

Визначення вмісту кротонового альдегіду

Кротоновий альдегід – це ненасичена сполука. Тому кількісне визначення альдегіду основане на реакції приєднання брому за місцем розриву подвійного зв’язку. За витратою брому розраховують кількісний вміст кротонового альдегіду. Як робочий розчин використовують 0,1 м.к.е. розчин бромід-броматної суміші, яка в кислому середовищі виділяє бром.

Надлишок брому, що не вступив в реакцію, відтитровують методом йодометрії. Одночасно проводять контрольний дослід з таким же об’ємом бромід-броматної суміші. Реакція проходить при температурі 0 °C:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl \rightarrow 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,Br_2 \qquad (2.53)$$

 (2.54)

Моль еквівалентів $CH_3 - CH = CH–CHO$ дорівнює 1/2 молярної маси кротонового альдегіду, тобто 35,045 г.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В колбу місткістю 250 мл наливають 50 мл води і 3 мл ацетатного альдегіду, охолоджених до 0 °С, приливають 2 мл концентрованої хлоридної кислоти, закривають пробкою і поміщають на лід. Через 10 хвилин приливають 5 мл 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші і ще раз на 3 хвилини колбу ставлять на лід.

Потім добавляють 2,5 мл 5 %-го розчину калію йодиду і йод, що виділяється, титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату.

Коли розчин набуває слабо-жовтого забарвлення, приливають 2 мл 0,5 %-го розчину крохмалю і продовжують титрування до знезбарвлення розчину. В тих же умовах після прибавлення калію йодиду проводять контрольне титрування 5 мл підкисленого 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші натрію тіосульфатом.

Масову частку кротонового альдегіду X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}0035045 \cdot 100}{3 \cdot \rho}, \tag{2.29}$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на контрольне титрування, мл;

V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого в основному досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,0035045 – маса кротонового альдегіду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

ρ – густина ацетальдегіду, г/см^3.

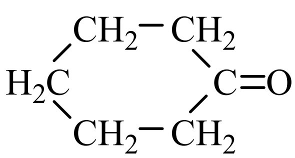
Визначення вмісту ацетальдегіду.

Вміст ацетальдегіду X_3, %, визначають за різницею двох визначень $(X_1 – X_2)$:

$$X_3 = X_1 - X_2 \cdot 0{,}628, \tag{2.30}$$

де 0,628 – фактор перерахунку кротонового альдегіду на ацетальдегід.

2.3.3.3 Циклогексанон ректифікат



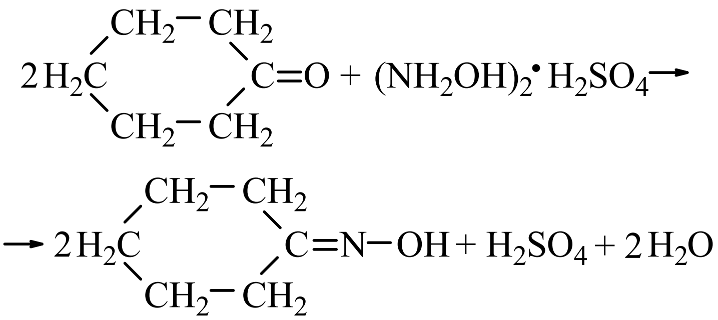
M = 98,15

Безбарвна рідина. Добувають окисненням циклогексану.

Т е х н і ч н і в и м о г и. ρ_4^{20} = 0,944-0,948. Температура кипіння 150-156 °С. Вміст кетону – не менше 98 %, води – не більше 0,1 %, циклогексану – сліди.

Визначення вмісту циклогексану

Визначення основане на реакції утворення кетоксиму:



(2.55)

За кількістю сульфатної кислоти, яку титрують розчином лугу, розраховують вміст циклогексану. Моль еквівалентів $C_6H_{10}O$ дорівнює молярній масі циклогексанону, тобто 98,15 г.

Х і д в и з н а ч е н н я. Наважку близько 10 г розчиняють в 96 % об етиловому спирті в мірній колбі місткістю 100 мл. 10 мл цього розчину переносять в конічну колбу, приливають 20 мл 5 %-ного розчину сульфату гідроксиламіну і залишають на 3 години.

Потім титрують в присутності бромфенолового синього 1 м.к.е. розчином лугу. Одночасно ставлять «глухий» дослід, для чого беруть такий же об’єм розчину солі гідроксиламіну, як і в основному досліді, і титрують розчином лугу. Масову частку циклогексанону X_2, %, визначають за формулою

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}09815 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 10}, \qquad (2.31)$$

де V – об’єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

V_1 – об’єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на «глухий» дослід, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,09815 – маса циклогексану, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка циклогексану, г.

2.3.3.4 Ацетон (диметилкетон) технічний

CH_3–CO–CH_3

M = 58,08

Безбарвна рідина. Добувають головним чином окисненням ізопропілового спирту. Випускають двох сортів.

Т е х н і ч н і в и м о г и. ρ_{20}^{20} = 0,790-0,794. Об'єм відгону в інтервалі температур 55,5-56,5 °С (для I сорту) і 56,5-57,0 °С (для II сорту) складає 95 %. Вміст кетону – не менше 98 %, води – не більше 0,1 %, циклогексану – сліди.

Вміст кетонів в технічному ацетоні в перерахунку на ацетон складає не менше 98,5 %-99,5 %, нелеткого залишку – не більше 0,002-0,005 %, води (за Фішером) – не більше 1,5 %, кислотність в перерахунку на ацетатну кислоту – не більше 0,003 %.

Визначення вмісту кетонів

Вміст кетонів визначають гідроксиламіновим методом за реакцією (2.44).

Кислоту, що виділяється при реакції, титрують розчином лугу і за його кількістю розраховують вміст кетону. Моль еквівалентів C_3H_6O дорівнює 58,08 г, тобто молярній масі ацетону.

Х і д в и з н а ч е н н я. В конічну колбу місткістю 250 мл з притертою пробкою приливають піпеткою 15 мл води і 15 мл 20 %-ного розчину хлориду гідроксиламіну і зважують. Потім вносять близько 1 г ацетону і зважують. За різницею розраховують величину наважки ацетону. Приливають 0,2 мл розчину індикатору бромфенолового синього і титрують хлоридну кислоту, що виділяється, 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду до виразно синього забарвлення.

Одночасно ставлять «глухий» дослід з тією же кількістю розчину гідроксиламіну і води, відтитровуючи вільну хлоридну кислоту, що утворюється в результаті поступового гідролізу хлориду гідроксиламіну. Масову частку ацетону X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot K \cdot 0{,}02904 \cdot 100}{a}, \qquad (2.32)$$

де V_2 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

V_1 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на «глухий» дослід, мл;

0,02904 – маса ацетону, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка ацетону, г.

Визначення вмісту ацетатної кислоти

Визначення полягає в ацидиметричному титруванні ацетатної кислоти, що міститься в технічному продукті. Моль еквівалентів CH_3 COOH дорівнює 60,05 г, тобто молярній масі.

Х і д в и з н а ч е н н я. З допомогою піпетки відбирають 25 мл аналізованого ацетону, поміщають в конічну колбу місткістю 75 мл з притертою пробкою,

прибавляють 25 мл свіжепрокіп'яченої води і дві краплі розчину фенолфталеїну. Якщо при цьому не появиться рожеве забарвлення, то титрують 0,01 м.к.е. розчином натрію гідроксиду, безперервно перемішуючі вміст колби.

Масову частку ацетатної кислоти X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0{,}0006 \cdot 100}{V \cdot \rho}, \qquad (2.33)$$

де V_1 – об’єм 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

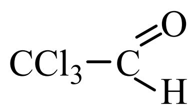
К – поправочний коефіцієнт для 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,0006 – маса ацетатної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

V – об’єм аналізованого ацетону, мл;

ρ – густина ацетону, г/см^3.

2.3.3.5 Хлораль технічний



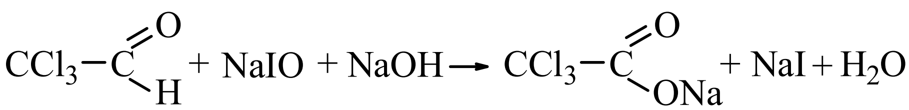
M=147,4

Безбарвна або жовтувата рідина. Добувають хлоруванням етилового спирту.

Технічні вимоги. ρ_{20}^{20} = 1,51-1,53. Вміст хлоралю – не менше 95,0 %, кислотність в перерахунку на хлоридну кислоту – не більше 1,3 %.

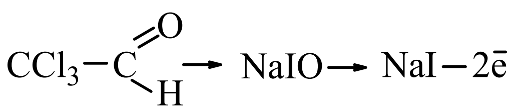
Визначення вмісту хлоралю

Визначення основане на реакції окиснення хлоралю йодом в лужному середовищі з утворенням натрієвої солі трихлорацетатної кислоти (див. реакцію 2.46).



(2.56)

Виходячи із зіставлення речовин, що приймають участь в реакції



(2.57)

визначають моль еквівалентів CCl_3 – CHO, який дорівнює 1/2 молярної маси хлоралю, тобто 73,7 г.

Хід визначення. Суху піпетку з допомогою груші заповнюють аналізованим продуктом майже до верху і зважують. Потім обережно половину взя-

того хлоралю вносять в мірну колбу місткістю 250 мл, куди попередньо наливають 100 мл води. Треба, щоб хлораль попадав безпосередньо в воду, не торкаючись стінок колби. Піпетку із залишком хлоралю зважують і за різницею визначають масу хлоралю, взятого для аналізу. Вміст колби старанно перемішують до повного розчинення наважки хлоралю, після чого об'єм в мірній колбі доводять до риски і знову старанно перемішують вміст.

В конічну колбу місткістю 250 мл приливають 25 мл 0,1 м.к.е. розчину йоду і 10 мл приготовленого розчину хлоралю. Потім циліндром добавляють 30 мл 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, щільно закривають колбу пробкою і вміст її перемішують. Колір рідини після добавлення до розчину натрію гідроксиду із червоно-бурого переходить в солом'яно-жовтий, що свідчить про утворення в розчині натрію гіпойодиту. Через 10 хвилин в колбу добавляють мірним циліндром 20 мл розбавленої сульфатної кислоти (1:4), вміст перемішують. Ще через 10 хвилин титрують йод, що не вступив в реакцію, 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. 0,5 %-ний розчин крохмалю як індикатор приливають, коли рідина набуває світло-жовтого забарвлення. Масову частку хлоралю X_1, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(VK - V_1K_1) \cdot 0{,}00737 \cdot 250 \cdot 100}{a \cdot 10}, \qquad (2.34)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину йоду, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину йоду;

V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,00737 – маса хлоралю, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину тіосульфату, г;

а – наважка хлоралю, г.

Визначення кислотності

Х і д в и з н а ч е н н я. 2-3 г хлоралю розчиняють в 100 мл води, ретельно перемішують і титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності метилового оранжевого. Розрахунок ведуть на хлоридну кислоту. Масову частку хлоридної кислоти X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}003646 \cdot 100}{a}, \qquad (2.35)$$

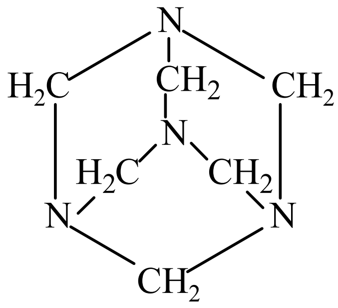
де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,003646 – маса хлоридної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка хлоралю, г.

2.3.3.6 Уротропін (гексаметилентетрамін)



M = 140,2

Кристалічний порошок. Добувають нагріванням формальдегіду з аміаком.

Технічні вимоги. Вміст уротропіну – не менше 99,5 %, нелетких речовин не більше 0,04 %, золи – не більше 0,03 %, вологи – не більше 0,5 %.

Визначення вмісту гексаметилентетраміну

В основі визначення лежить реакція кислотного гідролізу гексаметилентетраміну:

$$(CH_2)_6N_4 + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6H{-}C\begin{matrix}{=}O\\ \diagdown H\end{matrix} + 2(NH_4)_2SO_4 \qquad (2.58)$$

За кількістю сульфатної кислоти, витраченої на утворення амонію сульфату, розраховують вміст гексаметилентетраміну. Титрування обернене.

Моль еквівалентів $(CH_2)_6N_4$ дорівнює 35,05 г, тобто 1/4 молярної маси гексаметилентетраміну.

Хід визначення. Наважку 0,5 г уротропіну поміщають в колбу і приливають 50 мл 1 м.к.е. сульфатної кислоти. Нагрівають на киплячій водяній бані до зникнення запаху формальдегіду, що виділяється під час гідролізу. Реакція продовжується 5-6 годин.

Охолоджують розчин, надлишок кислоти відтитровують 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності метилового оранжевого.

Масову частку уротропіну X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2)\cdot 0{,}03505\cdot 100}{a}, \qquad (2.36)$$

де V_1 – об’єм 1 м.к.е. розчину сульфатної кислоти, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину сульфатної кислоти;

V_2 – об’єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

K_2 – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,03505 – маса уротропіну, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину сульфатної кислоти, г;

a – наважка уротропіну, г.

2.3.4 Аналіз карбонових кислот та їх похідних

Для карбонових кислот спільним методом кількісного визначення є ацидиметричне титрування. Для деяких груп кислот, крім того, існує додатково ряд специфічних методів, які дозволяють визначити їх у суміші з іншими кислотами. Наприклад, форміатну і малонову кислоти можна визначити методом перманганатометрії.

При аналізі суміші кислот, що мають незначну різницю в фізичних і хімічних властивостях, зазвичай прийнято визначати умовні хімічні показники. Хімічним показником, що характеризує наявність кислот є кислотне число, тобто кількість міліграмів калію гідроксиду, що витрачається на нейтралізацію 1 г речовини. Зазвичай кислотне число визначають при аналізі жирів, масел, естерів та інших речовин, що являють собою суміші. Величина кислотного числа може бути характеристикою сортності товарної продукції.

Знаючи величину кислотного числа (К.ч.) можна визначити середню молярну масу кислот, що знаходяться в аналізованому продукті, за допомогою пропорції:

$$M : 56{,}1 = 1000 : К.ч. \tag{2.37}$$

де M – середня молярна маса кислот;

56,1 – молярна маса калію гідроксиду.

Звідси

$$M = \frac{56{,}1}{К.ч.} \tag{2.38}$$

За величиною кислотного числа можна обчислити також вміст кислот X, %, за формулою

$$X = \frac{К.ч. \cdot 100 \cdot M}{1000 \cdot 56{,}1 \cdot n}, \tag{2.39}$$

де M – молярна маса кислоти, г/моль;

n – основність кислоти.

Вміст ангидридів, як і кислот, можна визначити методом ацидиметрії, проте не завжди будуть отримані задовільні результати. Справа в тому, що в ангідридах домішкою є відповідна кислота, яка титрується разом з ангідридом. Задля роздільного визначення ангідридів і кислот застосовують різні методи, наприклад, метод йодометрії. За кількістю води, витраченої на гідроліз взятої наважки ацетатного ангідриду, розраховують його вміст, а залишкову кількість води, що не вступила в реакцію, визначають за методом Фішера.

Вміст фталевого ангідриду визначають на основі реакції естерифікації, одночасно фталеву кислоту після екстракції її із технічного ангідриду гарячим бензеном титрують розчином лугу.

Методи кількисного визначення солей карбонових кислот доволі різноманітні. Наприклад, саліцилати титрують методом броматометрії в присутності солей кислот жирного ряду, форміати – методом перманганатометрії в присутності солей ацетатної кислоти і т.д.

Багато солей титрують за методом витіснення. Проте цей метод можна застосовувати для солей кислот, які мають константу йонізації менше 10^{-4}. Як індикатор застосовують тимоловий синій або тропеолін ОО.

Солі, кислоти які мають ще меншу константу йонізації (близько 10^{-9}), можна титрувати в розбавлених розчинах з індикатором метиловим оранжевим або метиловим червоним. Цим же методом можна відтитрувати солі, утворені нерозчинними у воді кислотами (саліциловою, бензойною тощо). Під час титрування до розчину добавляють органічний розчинник, який екстрагує кислоту, що виділяється, і дозволяє дотитрувати до кінця.

В деяких випадках, наприклад, при титруванні нафтилацетатів, кислоту, що виділяється, екстрагують бензеном, а потім після його відгону титрують розчином лугу.

Солі багатьох кислот титрують також перхлоратною кислотою в середовищі безводної ацетатної кислоти. Недолік методу – обмежена розчинність солей. Метод неводного титрування широко застосовують при титруванні ряда амінів та їх похідних. Як розчинники, крім ацетатної кислоти, використовують метиловий спирт, ацетон та інші органічні розчинники.

Поряд з неводним титруванням на практиці застосовують титрування методом йонообмінної хроматографії. Йонообмінні адсорбенти (йоніти) являють собою нерозчинні сполуки, що містять в своїй структурі йоногенні групи, здатні до обміну йонів. В залежності від характеру йоногенних груп йонообмінні адсорбенти поділяють на катіоніти і аніоніти. Найбільш широко в аналітичній практиці застосувують катіоніти.

Катіоніти являють собою високомолекулярні синтетичні органічні смоли. Це електроліти, у яких основна маса молекули нерозчинна, а в розчин переходять рухомі йони гідрогену, здатні до обміну йонами металів. Цей процес досягає кінця. Йонний обмін можна зобразити наступною схемою

$$[\text{Кат}]H + MX \rightarrow [\text{Кат}]M + HX, \quad (2.59)$$

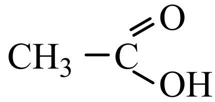
де Кат – нерозчинний залишок катіоніту;

М – катіон метал;

Х – аніон солі карбонової кислоти.

Кількість карбонової кислоти, що виділяється, еквівалентна вмісту солі, який розраховують, виходячи із об'єму розчина лугу, витраченого на титрування кислоти.

2.3.4.1 Ацетатна кислота синтетична



M=60,05

Прозора рідина з різким запахом. Добувають окисненням ацетальдегіду. Легкозаймиста речовина. Випускають трьох сортів.

Технічні вимоги. Вміст кислоти для I сорту – не менше 98,5 %, для II сорту – 95 % і для III сорту – 80 %. Вміст ацетальдегіду – не більше 0,04-1,00 %, форміатної кислоти – не більше 0,1-0,4 %, нелеткого залишку – не більше 0,005-0,06 %.

Визначення вмісту ацетатної кислоти.

Кислоту в аналізованій пробі визначають методом ацидиметрії. Оскільки в ацетатній кислоті є невелика кількість форміатної кислоти, то вони титруються одночасно. Тому окремо визначають вміст форміатної кислоти і вносять поправку в фактичний вміст ацетатної кислоти.

Хід визначення. В конічну колбу місткістю 150-200 мл з притертою пробкою приливають 25-30 мл води і зважують близько 1 г ацетатної кислоти. Отриманий розчин титрують 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну до появи слабо-рожевого забарвлення, що не зникає впродовж кількох секунд. Масову частку ацетатної кислоти X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}06005 \cdot 100}{a} - X_2 \cdot 1{,}3, \qquad (2.40)$$

де V – об’єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,06005 – маса ацетатної кислоти, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка ацетатної кислоти, г;

X_2 – вміст форміатної кислоти, %;

1,3 – фактор перерахунку форміатної кислоти на ацетатну кислоту.

Визначення вмісту форміатної кислоти.

Визначення основане на окисненні форміатної кислоти перманганатом калію в слаболужному середовищі:

$$3\,H{-}C\begin{matrix}{\scriptstyle\nearrow}O\\ {\scriptstyle\searrow}ONa\end{matrix} + 2\,KMnO_4 \rightarrow K_2CO_3 + Na_2CO_3 + NaHCO_3 + 2\,MnO_2 + H_2O \qquad (2.60)$$

Після підкислення і внесення в розчин калію йодиду виділяється елементарний йод, який відтитровують розчином натрію тіосульфату:

$$MnO_2 + 2\,KI + 2\,H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2 + 2\,H_2O \qquad (2.61)$$

Із зіставлення речовин, що приймають участь в реакції, розраховують величину моля еквівалентів форміатної кислоти:

$$3\,H{-}C{\overset{\displaystyle /\!\!/O}{}}\!\!\underset{\displaystyle \backslash OH}{} \rightarrow 2\,KMnO_4 \rightarrow 2\,MnO_2 - 6\bar{e} \qquad (2.62)$$

Моль еквівалентів HCOOH дорівнює 1/2 моля форміатної кислоти, тобто 23,0 г.

За різницею витрачених об'ємів розчинів калію перманганату і натрію тіосульфату визначають кількість калію перманганату, витрачену на окиснення форміатної кислоти.

Х і д в и з н а ч е н н я. 50 мл аналізованої кислоти нейтралізують 300 мл 3 м.к.е. розчину натрію карбонату при сильному охолодженні, а потім відгоняють 20 мл рідини. Залишок переносять в мірну колбу місткістю 500 мл і доводять водою до риски. До 100 мл приготовленого розчину прибавляють 50 мл 0,1 м.к.е. розчину калію перманганату і витримують в темному місті протягом 30 хвилин. Після цього добавляють 0,5 г калію йодиду і 50 мл сульфатної кислоти (1:10). Йод, що виділився, титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату в присутності крохмалю до знезбарвлення. Крохмаль прибавляють, коли розчин стає світло-жовтим.

Паралельно ставлять контрольний дослід в тих же умовах, але без кислоти. Масову частку форміатної кислоти X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2)\cdot K \cdot 0{,}0023 \cdot 100}{100 \cdot 50 \cdot \rho}, \qquad (2.41)$$

де V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування 0,1 м.к.е. розчину калію перманганату в контрольному досліді, мл;

V_2 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування аналізованої кислоти, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,0023 – маса форміатної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

ρ – густина аналізованої кислоти, г/см^3.

2.3.4.2 Адипінова кислота технічна

$HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH$

M=146,14

Кристалічна речовина білого кольору. Добувають окисненням циклогексану.

Т е х н і ч н і в и м о г и. Температура плавлення не нижче 150 ^{o}C. Вміст вільної нітратної кислоти не більше 0,1 %, оксалатної кислоти – не більше 0,25 %, вологи – не більше 1 %.

Визначення вільної нітратної кислоти.

Нітратну кислоту відновлюють сплавом Деварда (склад: 50 % Cu, 45 % Al, 5 % Zn) до аміаку, який після додавання до досліджуваного розчину лугу відганяють в приймач, де він поглинається розчином титрованої кислоти. За кількістю зв'язаної кислоти розраховують вміст нітратної кислоти (обернене титрування).

Хід визначення. Наважку адипінової кислоти приблизно 10 г переносять в круглодонну колбу приладу Кьєльдаля місткістю 400 мл, вносять 10 г сплава Деварда, 5 мл етилового спирту (для розчинення кислоти) і 100-150 мл води. В приймач наливають 25 мл 0,1 м.к.е. хлоридної кислоти і 50 мл води, добавляють кілька крапель розчину метилового красного і кінець холодильника опускають в рідину приймача. В круглодонну колбу приливають 50 мл розчину натрію гідроксиду густиною 1,3 г/см^3.

Перегонку ведуть протягом 30 хвилин. Внаслідок поглинання пари аміаку кислотою в колбі виникає деяке розрідження. Тому не можна припиняти нагрів, доки кінець трубки холодильника не буде вийнято із рідини приймача. Інакше розчин може бути перекинуто в перегінну колбу.

Аміак, що виділяється, поглинається розчином кислоти, яка знаходиться у приймачі, з утворенням амонійної солі. Надлишок кислоти відтитровують розчином лугу. Одночасно ставлять контрольний дослід.

Моль еквівалентів HNO_3 дорівнює 63,01 г, тобто молярній масі нітратної кислоти. Масову частку нітратної кислоти X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{(V - V_o) \cdot K \cdot 0{,}006301 \cdot 100}{a}, \qquad (2.42)$$

де V – об'єм 0,1 мл. розчину натрію гідроксиду, витраченого на контрольне титрування взятого об'єму 0,1 м.к.е. хлоридної кислоти, мл;

V_o – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого в основному досліді, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,006301 – маса нітратної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка адипінової кислоти, г.

Визначення вмісту оксалатної кислоти

Оксалатну кислоту визначають методом перманганатометрії в кислому середовищі:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2C_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O \qquad (2.63)$$

Моль еквівалентів оксалатної кислоти розраховують при зіставленні речовин, що приймають участь у реакції (2.61):

$$5\ H_2C_2O_4 \rightarrow 2\ KMnO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 - 10\ \bar{e} \qquad (2.64)$$

Моль еквівалентів $H_2C_2O_4$ дорівнює 1/2 молярної маси оксалатної кислоти, тобто 45,02 г.

Х і д   в и з н а ч е н н я. Наважку технічної кислоти масою в 20 г переносять в конічну колбу місткістю 250 мл, добавляють 100 мл води і 20 мл сульфатної кислоти (1:4). Нагрівають до кипіння і титрують 0,005 м.к.е. розчином калію перманганату до появи слабо-рожевого забарвлення.

Масову частку оксалатної кислоти X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}002251 \cdot 100}{a}, \qquad (2.43)$$

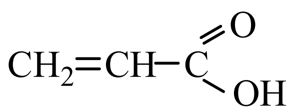
де V – об'єм 0,05 м.к.е. розчину калію перманганату, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,05 м.к.е. розчину калію перманганату;

0,002251 – маса оксалатної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,05 м.к.е. розчину калію перманганату, г;

а – наважка оксалатної кислоти, г.

2.3.4.3 Акрилова кислота



M=72,06

Безбарвна рідина. Добувають із ацетилену або етиленоксиду.

Т е х н і ч н і   в и м о г и. Температура кристалізації 11-14 ^oC, вміст акрилової кислоти – не менше 97,5 %.

Визначення вмісту акрилової кислоти

Визначення основане на реакції нейтралізації:

$$CH_2{=}CH{-}COOH + NaOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}COONa + H_2O \qquad (2.65)$$

Моль еквівалентів $C_3H_4O_2$ дорівнює 72,06 г, тобто молярній масі акрилової кислоти.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В колбу місткістю 100 мл з притертою пробкою приливають 20 мл води і зважують. Після цього вносять 1 мл досліджуваної акрилової кислоти і зважують. За різницею розраховують величину взятої наважки. Вміст колби перемішують і титрують 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Масову частку акрилової кислоти X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}03603 \cdot 100}{a}, \qquad (2.44)$$

де V – об'єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,03603 – маса акрилової кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка акрилової кислоти, г.

2.3.4.4 Визначення вмісту низькомолекулярних сполук в полікапролактамі

Продуктом поліконденсації амінокарбонових кислот є полікапролактам, який може вміщати деяку кількість низькомолекулярних сполук (мономери, димери і тримери). Присутність цих сполук (їх вміст може досягати 10 %) впливає на якість смол.

Низькомолекулярні сполуки екстрагують гарячою водою з одночасним омиленням до ε -амінокапронової кислоти $H_2N–(CH_2)_5–COOH$. Одноосновні амінокислоти в розчинах являють собою внутрішні солі, наприклад,

$$H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_5-COO^-$$

Їх можна від титрувати тільки в присутності формальдегіду так званий формольний методом.

При введені в розчин формальдегіду утворюється N-гідроксиметиленове похідне, яке є дуже слабою основою, що дозволяє безпосередньо від титрувати карбоксильну групу:

$$H_2N-(CH_2)_5-COOH + H-C\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{HN}}-(CH_2)_5-COOH \qquad (2.66)$$

$$\underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{HN}}-(CH_2)_5-COOH + NaOH \rightarrow \underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{HN}}-(CH_2)_5-COONa + H_2O \qquad (2.67)$$

Х і д в и з н а ч е н н я. 5 г подрібненого полікапролактаму кип'ятять із зворотним холодильником протягом 5 годин з 400 мл 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду. Після старанної промивки смоли невеликими порціями води фільтрат і промивні води збирають в мірній колбі місткістю 500 мл. Для визначення беруть 100 мл отриманого розчину, нейтралізують його розбавленою сульфатною кислотою в присутності фенолфталеїну.

До нейтралізованого розчину приливають 100 мл формаліну, також нейтралізованого 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду за фенолфталеїном (тому що технічний формалін вміщає форміатну кислоту). Утворену ε-гідроксиметиламінокапронову кислоту титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду до слабо-

рожевого забарвлення. Масову частку низькомолекулярних сполук в перерахунку на ε-амінокапронову кислоту X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}01311 \cdot 500 \cdot 100}{100 \cdot a}, \qquad (2.45)$$

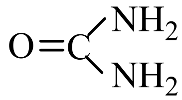
де V – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,01311 – маса ε-амінокапронової кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка полікапролактаму, г.

2.3.4.5 Карбамід (сечовина) технічний



M = 60,06

Білий кристалічний порошок. Добувають взаємодією аміаку з оксидом карбону (IV).

Технічні вимоги. Вміст нітрогену в сухому продукті – не менше 46,3 %, в перерахунку на карбамід – 99,3 %, вільного аміаку – не більше 0,015 %, феруму в перерахунку на Fe_2O_3 – не більше 0,005 %.

Визначення вмісту нітрогену.

Визначення основане на титруванні амонію сульфату, що утворюється в результаті гідролізу карбаміду:

$$CO(NH_2)_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CO_2 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (2.68)$$

Вміст амонійної солі визначають за методом Крапивина. Для цього до розчину прибавляють формальдегід. Гексаметилентетрамін, що при цьому утворюється, не реагує на індикатор і дозволяє відтитрувати сульфатну кислоту, що виділяється за реакцією:

$$2\,(NH_4)_2SO_4 + 6\,H{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\Large\langle}}} \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 2\,H_2SO_4 + 6\,H_2O \qquad (2.69)$$

Розрахунок ведуть на нітроген амонійної солі. Згідно співвідношення речовин (2.70), що приймають участь в реакціях (2.68 і 2.69), моль еквівалентів нітрогену дорівнює 1/2 молярної маси, тобто 14,0 г.

$$O{=}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \rightarrow (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2\ NaOH \qquad (2.70)$$

Хід визначення. Наважку карбаміду близько 1 г переносять в конічну колбу із тугоплавкого скла місткістю 250 мл. Залишок наважки на горлі колби обережно змивають в колбу невеликою кількістю води. Приливають 5 мл 0,5 м.к.е. розчину сульфатної кислоти. Суміш обережно нагрівають на азбестовій сітці до припинення виділення бульбочок CO_2 і появи білої пари сульфатної кислоти. Охолоджують розчин, добавляють 50 мл води і нейтралізують 5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності метилового червоного (перехід забарвлення із рожевого в жовте), після цього прибавляють по краплях 0,5 м.к.е. розчин сульфатної кислоти до появи світло-рожевого забарвлення.

Потім приливають 40 мл нейтралізованого за фенолфталеїном розчину формаліну і 5 мл розчину змішаного індикатора (суміш рівних об'ємів розчинів фенолфталеїну і тимолового синього). Кислоту, що виділяється, через 2 хвилини титрують 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду. Забарвлення розчину спочатку стає жовтим, а під кінець – малиновим, яке не зникає упродовж 1-2 хвилин.

Масову частку карбаміду X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}014 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot (100 - X_2)}, \qquad (2.46)$$

де V – об'єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,014 – маса нітрогену, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка карбаміду, г;

X_2 – вміст вологи, %.

Для того, щоб результати титрування виразити в перерахунку на карбамід, масову частку нітрогену треба помножити на фактор перерахунку 2,145.

Визначення вмісту вільного аміаку

Хід визначення. 50 г карбаміду розчиняють в 200 мл води, добавляють 2-3 краплі розчину метилового оранжевого і титрують 0,1 м.к.е. розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого забарвлення розчину в оранжеве. Масову частку вільного аміаку X_3, %, розраховують за формулою

$$X_3 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}001703 \cdot 100}{a}, \qquad (2.47)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченої на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

0,001703 – маса аміаку, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г;

а – наважка карбаміду, г.

Визначення вмісту вологи

Вологу визначають опроміненням карбаміду інфрачервоними променями.

Хід визначення. Наважку карбаміду близько 5 г зважують в алюмінієвому бюксі. Бюкс поміщають на штатив під лампою на відстані 15-16 см. Висушують при температурі 70-75 °С протягом 15 хвилин. Бюкс закривають кришкою, охолоджують в ексикаторі і зважують. Через 10 хвилин знову зважують.

Масову частку вологи X_2, %, розраховують за формулою

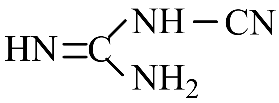
$$X_2 = \frac{a_1 - a_2}{a_3} \cdot 100, \qquad (2.48)$$

де a_1 – маса бюкса і карбаміду до висушування, г;

a_2 – маса бюкса і карбаміду після висушування, г;

a_3 – маса карбаміду взятого для аналізу, г.

2.3.4.6 Диціандіамід



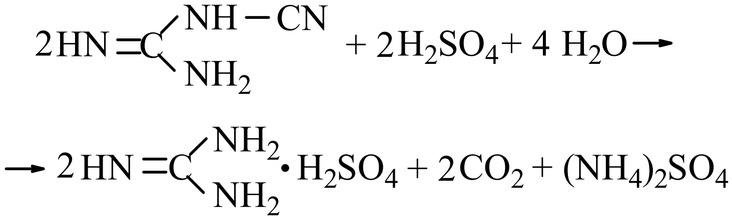
M = 84,08

Дрібні кристали білого або світло-сірого кольору. Добувають димеризацією ціанаміду.

Технічні вимоги. Випускають двох сортів. Вміст основної речовини в перерахунку на диціандіамид – не менше 90-95 %, вологи – не більше 0,5-0,75 %. Температура плавлення 201-204 °С.

Вміст диціандіаміду визначають експрес-методом. Цей метод застосовується при внутрішньозаводському контролі. Похибка його близько 1,5 %.

Гідроліз диціандіаміду можна виразити наступним рівнянням:



(2.71)

Надлишок сульфатної кислоти, взятої для гідролізу, титрують розчином лугу. Моль еквівалентів $C_2N_4H_4$ дорівнює 84,08 г, тобто молярній масі диціандіаміду.

Х і д   в и з н а ч е н н я. 0,5 г аналізованого продукту зважують в мірній колбі місткістю 100 мл. Потім приливають із бюретки 10 мл розбавленого розчину сульфатної кислоти (50 мл сульфатної кислоти густиною 1,84 г/см^3 переносять в мірну колбу місткістю 1000 мл і доводять водою до риски).

Колбу з наважкою опускають в киплячу водяну баню, де витримують 30 хвилин. Охолоджують розчин, доливають водою до риски. На титрування беруть 25 мл отриманого розчину. Титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності метилового червоного.

Одночасно ставлять контрольний дослід. Для цього 10 мл розбавленої сульфатної кислоти поміщають в мірну колбу місткістю 100 мл (доводять до риски). На титрування беруть 25 мл розчину.

Масову частку диціандіаміду X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}008408 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.49)$$

де V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на контрольний дослід, мл;

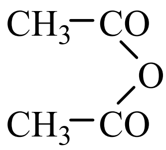
V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого в основному досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,008408 – маса диціандіаміду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка диціандіаміду, г.

2.3.4.7 Ацетатний ангідрид технічний



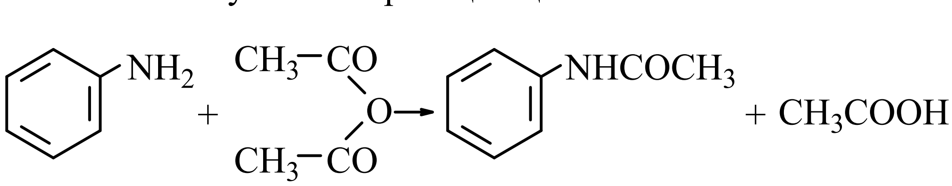
M = 102,1

Безбарвна рідина. Добувають взаємодією ацетатної кислоти з кетоном.

Т е х н і ч н і   в и м о г и. Випускають двох сортів. ρ_{20}^{20} = 1,076-1,082, вміст ангідриду від 93 до 96 %. В інтервалі температур 136-141 °С для I сорту і 133-141 °С для II сорту повинно перегонятись не менше 98 % об. Містить хлориди, відновлюючи речовини тощо.

Визначення вмісту ангідриду (аніліновий метод)

Визначення базується на реакції ацетилювання:



(2.72)

Ацетилювання проводять 3 %-ним водним розчином аніліну. Порівняно з реакцією омилення ацетатного ангідриду швидкість ацетилювання набагато більша.

Вміст ацетатного ангідриду визначають за різницею об'ємів розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування в контрольному і основному дослідах. Наважки в обох випадках не обов'язково брати однаковими. Витрату розчину натрію гідроксиду перераховують на 1 г взятого ацетатного ангідриду. Моль еквівалентів $(CH_3CO)_2O$ дорівнює 102,1 г, тобто молярній масі ацетатного ангідриду.

Х і д в и з н а ч е н н я. В крапельницю з притертою пробкою наливають 10 мл ацетатного ангідриду і зважують. Потім 1 мл із неї переносять в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл, в яку попередньо наливають 100 мл води і 10 крапель піридину. Крапельницю з піпеткою знову зважують і за різницею визначають величину взятої наважки ангідриду. Вміст колби перемішують і через 5 хвилин титрують 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну.

В другу колбу тої ж місткості наливають 100 мл 3 %-ного водного розчину аніліну і вводять піпеткою 2 мл ацетатного ангідриду. Наважку взятого ангідриду визначають тим же шляхом. Колбу закривають пробкою і старанно перемішують вміст. При цьому повинен випасти осад. Потім ацетатну кислоту, що утворилась, і залишкову кількість ангідриду, що не вступив в реакцію, відтитровують 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду з тим же індикатором.

Масову частку ацетатного ангідриду X, %, розраховують за формулою

$$X = \left(\frac{V_1}{a_1} - \frac{V_2}{a_2}\right) K \cdot 0{,}05105 \cdot 100, \qquad (2.50)$$

де V_1 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування 1 г ацетатного ангідриду в контрольному досліді, мл;

V_2 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування ацетатного ангідриду після реакції ацетилювання, мл;

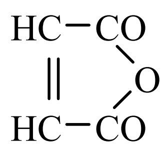
К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

a_1 – наважка ацетатного ангідриду в контрольному досліді, г;

a_2 – наважка ацетатного ангідриду в реакції ацетилювання, г;

0,05105 – маса ацетатного ангідриду, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г.

2.3.4.8 Малеїновий ангідрид



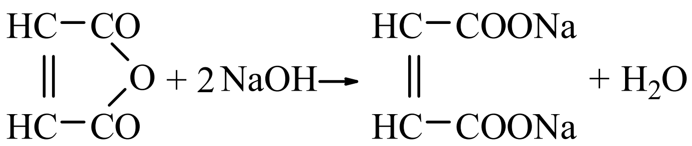
M = 98,06

Кристалічна маса від білого до світло-рожевого або світло-жовтого кольору. Добувають каталітичним окисненням бензену.

Технічні вимоги. Вміст малеїнового ангідриду 98,0 % для I сорту і 96,0 % для II сорту. Домішок, не розчинних у воді – не більше 0,1 % для I сорту і 0,3 % для II сорту. Температура кристалізації не нижче 50 °С для I сорту і 48 °С для II сорту.

Визначення вмісту малеїнового ангідриду.

Визначення основане на реакції:



(2.73)

Моль еквівалентів $C_4H_2O_3$ дорівнює 49,03 г, тобто 1/2 молярної маси малеїнового ангідриду.

Хід визначення. Наважку малеїнового ангідриду близько 1,5 г поміщають в конічну колбу і розчиняють в 50 мл води, а потім титрують 1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення.

Масову частку малеїнового ангідриду X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}04903 \cdot 100}{a}, \tag{2.51}$$

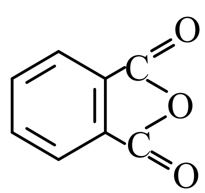
де V – об'єм 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,04903 – маса малеїнового ангідриду, що відповідає 1 мл точно 1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка малеїнового ангідриду, г.

2.3.4.9 Фталевий ангідрид технічний



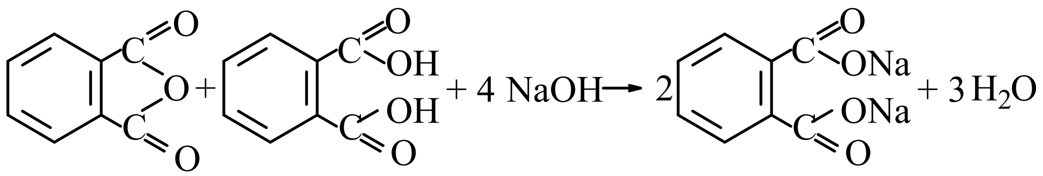
M = 148,12

Фталевий ангідрид являє суміш голчастих кристалів білого, сірого і жовтого кольору. Розчинний в лугах. Добувають каталітичним окисненням нафталіну. Знаходить застосування у виробництві пластичних мас, синтетичних смол, а також в тонкому органічному синтезі.

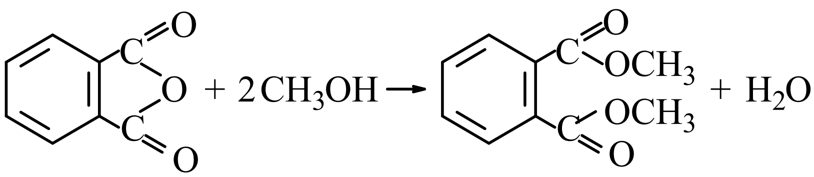
Технічні вимоги. Температура плавлення технічного продукту 130 °С, вміст фталевого ангідриду – не менше 99,0 %, фталевої кислоти – не нормується.

Визначення вмісту фталевого ангідриду.

Технічний продукт містить деяку кількість фталевої кислоти, то для визначення дійсного вмісту фталевого ангідриду в досліджуваному зразку проводять два титрування. Титрування до естерифікації визначає кількість розчину натрію гідроксиду, витраченого на фталевий ангідрид і фталеву кислоту за реакцією (2.74), після естерифікації за реакцією (2.75) – тільки на фталеву кислоту:



(2.74)



(2.75)

Моль еквівалентів $C_8H_4O_3$ дорівнює 74,06 г, тобто 1/2 молярної маси фталевого ангідриду.

Хід визначення. Беруть дві наважки, кожна масою близько 1,2 г (необов'язково однакові).

Першу наважку (a_1) розчиняють в 80 мл свіжопрокип'яченої води, охолоджують без доступу карбон(II) оксиду і титрують 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну (V_1), а також потенціометрично за допомогою рН-метра рН150 МИ (рис. 2.1). Другу наважку (a_2) розчинять в 70 мл безводного метилового спирту, нагрівають протягом години до слабого кипіння в конічній колбі із зворотним холодильником, охолоджують, розбавляють свіжопрокип'яченою водою до об'єму близько 70 мл і титрують 0,5 м.к.е. розчином натрію гідроксиду (V_2) також в присутності фенолфталеїну, а також потенціометрично за допомогою рН-метра рН150 МИ (рис. 2.1). Витрату розчину натрію гідроксиду в обох випадках перераховують на 1 г взятої для аналізу речовини.

Масову частку фталевого ангідриду X, %, розраховують за формулою

$$X = \left(\frac{V_1}{a_1} - \frac{V_2}{a_2} \right) \cdot K \cdot 0{,}03703 \cdot 100, \qquad (2.52)$$

де V_1 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування першої наважки, мл;

V_2 – об’єм 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування другої наважки, мл;

a_1 – перша наважка, г;

a_2 – друга наважка, г;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,03703 – маса фталевого ангідриду, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г.

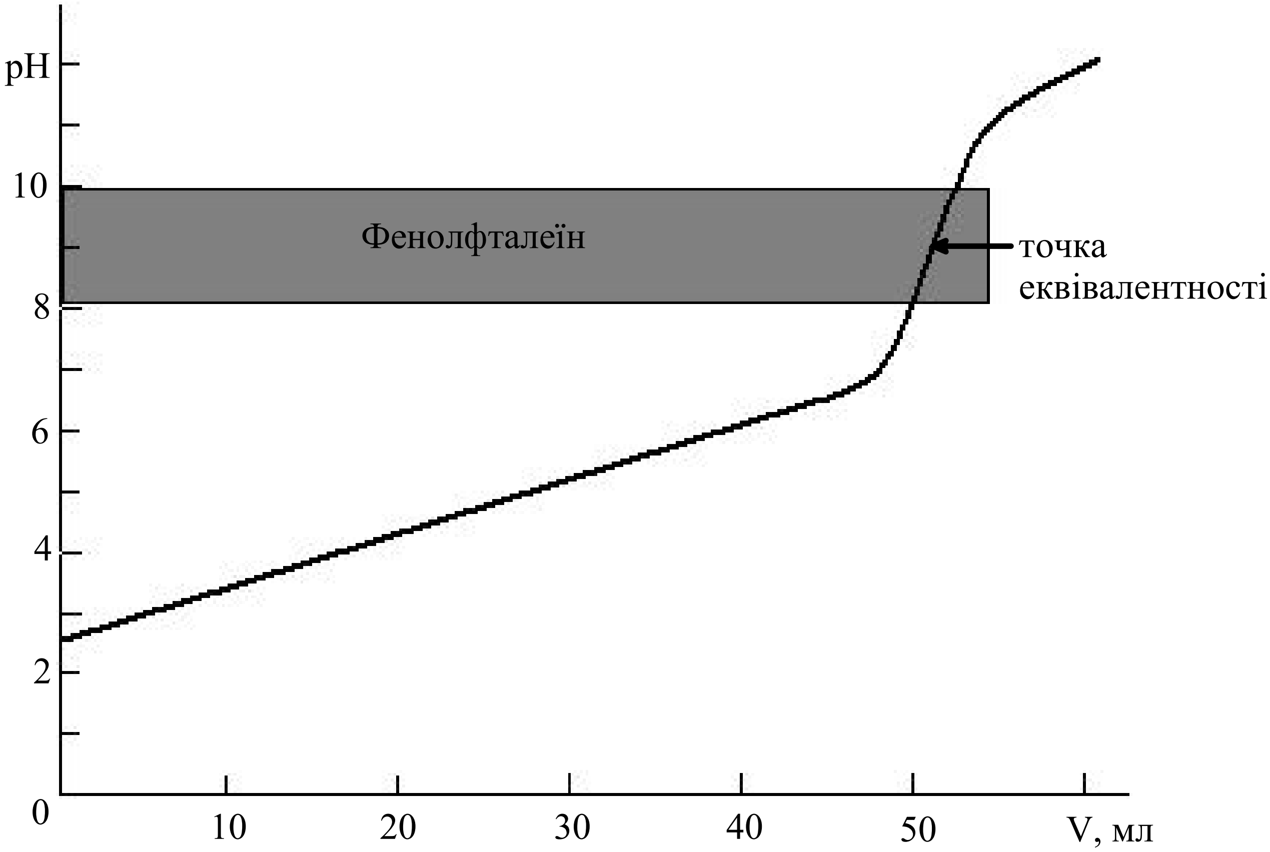


Рисунок 2.1 – Крива потенціометричного титрування

Визначення вмісту фталевої кислоти.

Хід визначення. 5 г фталевого ангідриду розмішують в скляному стаканчику з 30-40 мл бензену, нагрітого до 60 °С, і фільтрують через сухий паперовий фільтр. Залишок ретельно промивають 5-7 разів декількома порціями (по 30 мл) гарячого бензену. Крапля фільтрата, нанесеного на годинникове скло, повинна повністю випаруватись. Промитий фільтр з осадом переносять в колбу, приливають 50 мл гарячої води і титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду до лужної реакції в присутності фенолфталеїну. Моль еквівалентів $C_8H_6O_4$ дорівнює 83,07 г, тобто молярній масі фталевої кислоти.

Масову частку фталевої кислоти X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}008307 \cdot 100}{a}, \qquad (2.53)$$

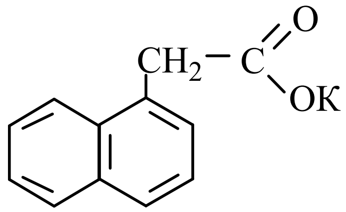
де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,008307 – маса фталевої кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка фталевого ангідриду, г.

2.3.4.10 Калієва сіль α-нафтилацетатної кислоти



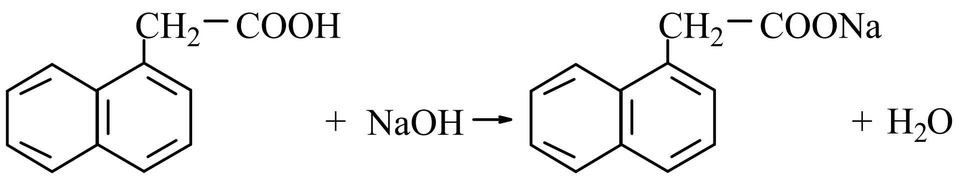
M = 224,3

Порошок жовтувато-сірого або світло-коричневого кольору. Добувають із нафталіну. Являє собою суміш калієвої солі α-нафтилацетатної кислоти з натрію карбонатом.

Технічні вимоги. Вміст калієвої солі α-нафтилацетатної кислоти – не менше 35-39 %.

Визначення вмісту α-нафтилацетатної кислоти

В кислому середовищі виділяють вільну кислоту, яку потім екстрагують бензеном. Після видалення бензену кислоту визначають методом ацидиметрії:



(2.76)

Хід визначення. Наважку солі 0,7-0,8 г переносять в циліндр з притертою пробкою місткістю 750 мл. Приливають 400 мл води. Суміш злегка перемішують до розчинення солі.

Піпеткою відбирають 100 мл приготовленого розчину, прибавляють 4 мл 10 %-ного розчину сульфатної кислоти і три рази по 25 мл екстрагують бензеном. Бензенові витяжки збирають разом, промивають водою, а потім сушать безводним натрію сульфатом (2 г Na_2SO_4). Відфільтрований натрію сульфат ще раз промивають бензеном і знову збирають всі бензенові витяжки. Бензен відганяють на водяній бані (робити під тягою!), нагрітою до 70-75 ^oC. В колбу приливають воду і нагрівають суміш до 70 ^oC. Потім титрують 0,02 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну, а також потенціометрично.

Масову частку калієвої солі α-нафтилацетатної кислоти X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,04486 \cdot 400 \cdot 100}{a \cdot 100}, \qquad (2.54)$$

де V – об’єм 0,02 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,02 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,04486 – маса фталевої кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,02 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка солі, г.

2.3.4.11 Солі органічних кислот

Вміст солей органічних кислот визначають методом йонообмінної хроматографії. Для цього можна використати катіоніти з різними йонообмінними групами (карбоксильними, гідроксильними і сульфогрупами).

Катіоніти обробляють хлоридною кислотою, в результаті чого вони переходять в Н-форму, яка містить обмінні йони гідрогену.

Обмінний процес реакція між йонітом і йонами металів, що знаходяться в розчині, може бути зображений реакціями (2.59) і(2.77):

$$2\,[Кат]\,H + M^{2+} \rightarrow [Кат]_2\,M + 2\,H^{+} \qquad (2.77)$$

Реакції проходять до кінця, що дозволяє застосувати йоніти для визначення солей у розчині. Кількість лугу, витраченого на титрування кислоти, що виділяється, еквівалентна вмісту солі.

Кількісний аналіз солей проводять в скляних колонках, заповнених відповідним адсорбентом. Процес аналізу складається із наступних операцій.

Підготовка катіониту до заповнення колонки.

5-10 г катіониту промивають 3 рази водою для вилучення механічних домішок. Якщо зерна містять залізо, їх відмивають 4 %-ним розчином хлоридної кислоти (проба з роданідом амонію). Відмитий катіоніт переносять в скляний стакан, заливають 4 %-ним розчином хлоридної кислоти і залишають набухати протягом 4 годин при температурі 20-25 ^{o}С. Потім ретельно відмивають водою – спочатку в стакані 2-3 рази, потім в колонці в присутності метилового оранжевого.

Підготовка колонки. Колонка являє собою скляну трубку довжиною 15-20 см з внутрішнім діаметром 1 см. Донизу трубка звужується. Внизу вона обладнана скляним краном або каучуковою трубкою із затискачем. Кран потрібен для регулювання швидкості фільтрування. На відстані в 1 см від місця звуження трубки впаяна скляна пориста пластинка. Можна замість пластинки використати тампон із вати.

Колонку закріпляють в штативі в вертикальному положенні і заповнюють на 3/4 водою. Підготовлений катіоніт переносять в колонку, одночасно відкриваючи внизу кран. Треба слідкувати за тим, щоб між зернами не було бульбочок повітря, які зменшують ємкість катіоніту. Для їх видалення пропускають воду

через колонку знизу вверх. Шар йоніту повинен бути висотою 8-10 см. Зверху зерен катіоніту кладуть тампон із вати. Шар води над ватним тампоном повинен бути не менше 1 см.

Регенерація катіоніту. Після 10-12 проведених визначень катіоніт треба регенерувати, тому що ємкість його різко знижується. Для цього через колонку з катіонітом пропускають 4 %-ний розчин хлоридної кислоти до тих пір, поки концентрація кислоти, що виходить, не зрівняється з початковою. Потім кислоту відмивають водою.

Визначення вмісту солі.

Перед початком роботи перевіряють реакцію води, що витікає із колонки. Вона повинна бути нейтральною (в присутності метилового оранжевого).

Потім наважку солі розчиняють в 5 мл свіжепрокип'яченої води і переносять в колонку з катіонітом.

Рідині дають стікати із швидкістю 20-25 крапель у хвилину. Потім колонку промивають свіжепрокип'яченою водою (50-70 мл) до нейтральної реакції (з тим же індикатором). Маточник і промивні води збирають разом в конічну колбу. Титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну.

Масову частку органічної солі в аналізованій речовині X, %, визначають за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot T \cdot 100}{a}, \qquad (2.55)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

T – маса солі, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

a – наважка солі, г.

2.3.5 Аналіз естерів

Кількісне визначення естерів базується на реакції гідролітичного розщеплення. Цю реакцію використовують також при аналізі разноманітних смол, похідних амінів, амідів, галогенпохідних, лактонів, нітрилів та інших сполук.

Прикладом гідролітичного розщеплення є реакція омилення лугом етилового естера ацетатної кислоти (етилацетату):

$$CH_3–COOC_2H_5 + KOH \rightarrow CH_3–COOK + C_2H_5OH \qquad (2.78)$$

За кількістю розчину лугу, необхідного для нейтралізації кислоти, що утворюється в результаті гідролітичного розщеплення естеру, розраховують вміст основної речовини в аналізованому продукті.

Аналогічно проходить реакція гідролізу галогенпохідних, наприклад, етиленхлоргідрину:

$$HO–CH_2–CH_2–Cl + NaOH \rightarrow NaCl + HO–CH_2–CH_2–OH \qquad (2.79)$$

Вміст ацетаніліду визначають на основі кислотного гідролізу:

$$C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O + HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl + CH_3COOH \qquad (2.80)$$

Кількість ацетатної кислоти, що утворилась в результаті реакції, еквівалентна вмісту ацетаніліду.

Гідроліз естерів може бути кислотний або лужний. Лужний гідроліз естерів часто називають омиленням, тому що при лужному гідролізі жирів, що являють собою естери гліцерину та вищих жирних карбонових килот, утворюються мила.

Швидкість окиснення залежить від концентрації йонів OH^-, а також температури реакції. Зазвичай омилення проводять на киплячій водяній бані. Порівняно легко омилюються розчинні у воді естери (етилацетат, метилформіат та інші). В спиртовому розчині омилюються естери, погано розчинні у воді, наприклад, жири, пластифікатори.

Для омилення використовують переважно спиртові розчини калію гідроксиду, який добре розчиняється в спирті на відміну від натрію гідроксиду. В деяких випадках омилення проводять водним розчином лугу після попереднього розчинення в спирті аналізованої речовини.

Розрахунок вмісту естерів проводять за формулою оберненого титрування. Тому що спиртові розчини калію гідроксиду при стоянні змінюють концентрацію, то не рекомендується завчасно визначати концентрацію таких розчинів. Це роблять в кожному окремому випадку за допомогою контрольного досліду.

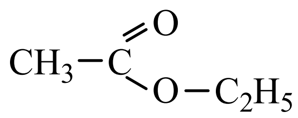
Технічні продукти, що містять, крім естерів, вільні кислоти, омилюють тільки після їх нейтралізації. Якщо в технічному естері треба визначити кількість вільної кислоти, титрування проводять ступенево – спочатку відтитровують вільні кислоти, а потім визначають вміст естерів.

Естери, молекули яких містять ненасичені фрагменти, кількісно визначають не по естерній групі, а на основі реакції приєднання брому за місцем розриву подвійного зв'язку.

Жири, смоли, воски, крім естерів, містять також інші сполуки. Для технічної характеристики цих продуктів визначають ряд хімічних показників: кислотне число, число омилення, ефірне число, йодне число тощо.

Величину ефірного числа визначають за різницею числа омилення і кислотного числа. Число омилення – це кількість міліграмів калію гідроксиду, яка необхідна для переведення в солі вільних кислот та естерів, що знаходяться в 1 г речовини. Воно дорівнює сумі ефірного та кислотного чисел.

2.3.5.1 Ацетатноетиловий естер (етилацетат)



M = 88,1

Прозора рідина. Технічний продукт має слабо-жовте забарвлення. Добувають каталітичною естерифікацією етилового спирта ацетатною кислотою.

Технічні вимоги. Випускають етилацетат двох сортів. ρ_{20}^{20} = 0,885-0,905. Етерів в перерахунку на етилацетат – не менше 90-97 %. Кислотність в перерахунку на ацетатну кислоту – не більше 0,01 %. Відгін в інтервалі температур 74-80 ^{o}C для сорту А і в інтервалі температур 70-80 ^{o}C для сорту Б повинен складати не менше 95 % об.

Визначення кислотності естеру

В основі визначення лежить реакція нейтралізації ацетатної кислоти:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \qquad (2.81)$$

Моль еквівалентів $C_2H_4O_2$ дорівнює 60,05 г, тобто молярній масі ацетатної кислоти.

Хід визначення. В конічну колбу місткістю 200 мл наливають 50 мл нейтралізованого в присутності фенолфталеїну спирту, вносять піпеткою 25 мл етилацетату і титрують 0,03 м.к.е. розчином натрію гідроксиду. Розрахунок ведуть на ацетатну кислоту.

Масову частку ацетатної кислоти X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}0018015 \cdot 100}{25 \cdot \rho}, \qquad (2.56)$$

де V – об’єм 0,03 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,03 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,0018015 – маса ацетатної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,03 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

ρ – густина етилацетату, г/см^3.

Визначення вмісту естерів (в перерахунку на етилацетат)

Визначення базується на реакції омилення естерів:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH \rightarrow CH_3COOK + C_2H_5OH \qquad (2.82)$$

Моль еквівалентів $C_4H_8O_2$ дорівнює 88,1 г, тобто молярній масі етилацетату.

Хід визначення. В колбу точно відмірюють 30 мл 0,5 м.к.е. спиртового розчину натрію гідроксиду, закривають пробкою і зважують. Потім піпеткою вносять 1 мл етилацетату, закривають пробкою обережно перемішують і залишають суміш на 2,5 години. Після цього колбу зважують і за різницею визначають величину взятої наважки. Прибавляють 2 краплі розчину фенолфталеїну і відтитровують надлишок натрію гідроксиду 0,5 м.к.е. розчином хлоридної кислоти.

Масову частку естерів, з урахуванням вмісту ацетатної кислоти, що міститься в аналізованій пробі, X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}044055 \cdot 100}{a} + X_1 \cdot 1{,}4672, \qquad (2.57)$$

де V_1 – об’єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого на контрольне титрування, мл;

V_2 – об’єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченої на титрування надлишку натрію гідроксиду після реакції омилення, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

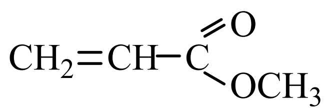
0,044055 – маса етилацетату, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г;

а – наважка етилацетату, г;

1,4672 – фактор перерахунку ацетатної кислоти на етилацетат;

X_1 – вміст ацетатної кислоти, %.

2.3.5.2 Метиловий естер акрилової кислоти (метилакрилат)



M = 86,09

Безбарвна рідина з різким запахом. Добувають із ацетилена, CO і метанола в присутності $Ni(CO)_4$.

Технічні вимоги. ρ_{20}^{20} = 0,945-0,960, вміст естеру – не менше 93,5 %, вільної акрилової кислоти – не більше 0,2 %.

Визначення вмісту акрилової кислоти

В основі визначення полягає реакція нейтралізації акрилової кислоти:

$$CH_2 = CH - COOH + NaOH \rightarrow CH_2 = CH - COONa + H_2O \qquad (2.83)$$

Моль еквівалентів $C_3H_4O_2$ дорівнює 72,06 г, тобто молярній масі акрилової кислоти.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В попередньо зважену колбу з притертою пробкою місткістю 100 мл, що містить 10 мл нейтралізованого спирту, вносять 1 мл аналізованої кислоти і за різницею двох зважувань розраховують величину взятої наважки. Суміш титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну або потенціометрично. Масову частку акрилової кислоти X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}007206 \cdot 100}{a}, \tag{2.58}$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,007206 – маса акрилової кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка метилакрилату, г.

Визначення вмісту метилакрилату.

В основі визначення лежить реакція омилення естеру:

$$CH_2 = CH - COOCH_3 + KOH \rightarrow CH_2 = CH - COOK + CH_3OH \tag{2.84}$$

Моль еквівалентів $C_4H_6O_2$ дорівнює 86,06 г, тобто молярній масі метилакрилату.

Х і д   в и з н а ч е н н я. Після нейтралізації взятої наважки (див. визначення вмісту акрилової кислоти) в ту ж колбу приливають 40 мл 0,5 м.к.е. розчину калію гідроксиду і поміщають суміш на киплячу водяну баню. Колбу з'єднують із зворотним холодильником. Омилення проводять протягом 1,5 годин. Одночасно ставлять контрольний дослід з тією ж кількістю спиртового розчину калію гідроксиду. Луг як в основному, так і в контрольному дослідах титрують 0,5 м.к.е. розчином хлоридної кислоти. Масову частку метилакрилату X_2, %, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}043045 \cdot 100}{a}, \tag{2.59}$$

де V_1 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування в контрольному досліді, мл;

V_2 – об'єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

0,043045 – маса метилакрилату, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г;

а – наважка метилакрилату, г.

2.3.6 Аналіз ароматичних сполук

Ароматичні сполуки знаходять широке застосування в промисловості основного і тонкого органічного синтезу як проміжні продукти, а також розчинники.

Феноли і ароматичні аміни використовують в виробництві барвників, пластмас, синтетичних волокон, лікарських препаратів та інших продуктів.

Аналітичний контроль ароматичних сполук дуже різноманітний. Часто для визначення однієї і тієї ж речовини застосовують кілька методів аналізу. Наприклад, феноли можна визначити методами броматометрії, йодометрії, азосполучення, іноді нітрозування. Наявність багатьох методів полегшує розв'язання аналітичних задач, дозволяє безпосередньо визначати вміст одного і того ж компонента в суміші з іншими в різних умовах аналізу.

В технічному аналізі ароматичних речовин переважне значення мають методи броматометрії, йодометрії, відновлення з подальшим діазотуванням.

Метод броматометрії

Цей метод дозволяє визначити вміст ненасичених жирноароматичних сполук, фенолів, ароматичних амінів та їх похідних. Під час бромування ненасичених сполук бром приєднується за місцем розриву подвійних зв'язків.

Застосовують як пряме, так і обернене титрування. При прямому титруванні індикатором зазвичай є сам елементарний бром, зайва крапля якого забарвлює розчин в жовтий колір. Обернене титрування фактично зводиться до йодометрії, тому що взятий в надлишку бром відтитрують натрію тіосульфатом. Звісно, титрують безпосередьо не бром, а еквівалентну кількість йоду, що виділяється під час взаємодії брому з доданим в розчин калію йодидом (див. реакцію 2.21):

$$Br_2 + 2\ KI \rightarrow I_2 + 2\ KBr \qquad (2.85)$$

Моль еквівалентів ненасиченої сполуки дорівнює її молярній масі, поділеній на число приєднанних атомів брому.

При аналізі сумішей органічних речовин вміст ненасичених сполук виражають за допомогою бромного числа, тобто кількості грамів брому, яка приєднується до 100 г органічної речовини.

Метод броматометрії використовують також при кількісних визначеннях фенолів, ароматичних амінів та їх похідних. В основі методу полягає реакція заміщення гідрогену ароматичного ядра бромом:

$$ArH + Br_2 \rightarrow ArBr + HBr, \qquad (2.86)$$

де Ar – залишок ароматичної сполуки.

Перебіг процесу галогенування і порядок заміщення атомів гідрогену в ароматичному ядрі підпорядковуються відомим правилам орієнтації.

При наявності карбоксильної і сульфогрупи в орто- і пара- положеннях до груп $–NH_2$ і –OH бром легко заміщує їх з виділенням CO_2 або SO_3. Ацильовані і алкільовані аміно- і гідроксигрупи в незначній мірі впливають на реакцію бромування, тому відповідні сполуки попередньо гідролізують.

Як робочі розчини при броматометрії використовують калію бромат або бромат-бромідну суміш. При бромуванні на кожній атом брому, що заміщує атом гідрогену, утворюються молекула бромідної кислоти, тому моль еквівалентів аналізованої речовини дорівнює молярній масі, поділеній на подвійне число атомів гідрогену, що замістились.

Метод йодометрії

Метод йодометрії широко застосовуєть для аналізу амінів, та їх похідних, фенолів бензенового та нафталенового ряду, β-нафтолсульфокислот, β-нафтиламіносульфокислот, фенілгідразину, похідних піразолону тощо.

Цей метод базується на здатності аміно- і гідроксисполук кількісно обмінювати атом гідрогену в ароматичному ядрі на атоми йоду з утворенням відповідних йодпохідних:

$$ArH + I_2 \rightarrow ArI + HI \qquad (2.87)$$

Реакція йодування відбувається повільно, тому використовують надлишок йоду з подальшим титруванням йоду, що не вступив в реакцію, розчином натрію тіосульфату за реакцією (2.21).

Як робочі розчини при йодометрії використовують розчини йоду та натрію тіосульфату. Моль еквівалентів аналізованої речовини дорівнює молярній масі, поділеній на число атомів гідрогену, що замістились.

Метод відновлення

Для кількісного аналізу нітро- і нітрозосполук застосовують методи їх відновлення до амінів з подальшим діазотуванням.

В загальному вигляді реакцію відновлення можна зобразити рівняннями:

$$ArNO + 2\ H_2 \rightarrow ArNH_2 + H_2O \qquad (2.88)$$

$$ArNO_2 + 3\ H_2 \rightarrow ArNH_2 + 2\ H_2O \qquad (2.89)$$

Нітро- і нітрозосполуки можна відновлювати різними відновниками: титану (III) хлоридом, солями ванадію (II), стануму (II) хлоридом. На практиці найчастіше використовують цинковий пил в середовищі хлоридної кислоти або суміші хлоридної і ацетатної кислот. Відновлення продовжують до знебарвлення розчину, тому що нітро- і нітрозосполуки забарвлені в жовтий колір, а продукти реакції – аміни – безбарвні. Добуті аміни піддають реакції діазотування.

Метод діазотування

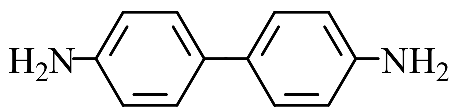
Цей метод дозволяє визначати вміст первинних ароматичних амінів, а також нітро- і нітрозосполук після відновлення.

Для первинних ароматичних амінів характерна реакція з нітритною кислотою. Ця реакція проходить до кінця, внаслідок чого її використовують як один із основних методів визначення первинних ароматичних амінів:

$$Ar\text{-}NH_2 + NaNO_2 + 2\ HCl \rightarrow Ar\text{-}N^+{\equiv}NCl^- + NaCl + 2\ H_2O \qquad (2.90)$$

Кінцевими продуктами реакції є солі діазонію.

Реакцію діазотування проводять також з діамінами, в яких аміногрупи знаходяться у різних ароматичних ядрах, наприклад, з бензидином



Якщо у діамінів аміногрупи знаходяться в одному ядрі, то при діазотуванні внаслідок перебігу побічних реакцій не можна одержати точні результати титрування.

Перебіг реакції діазотування залежить від умов її проведення. До них відносяться кислотність середовища, швидкість і температура титрування.

Надлишок кислоти є необхідним для забезпечення стійкості діазосполук, а також для запобігання проходженню побічних реакцій взаємодії продуктів діазотування із вільним аміном.

Швидкість титрування амінів нітритною кислотою тим більша, чим менша основність аналізованого аміну. Основність амінів визначається наявністю відповідних замісників. Електронодонорні замісники, як відомо, підвищують основність амінів, такі аміни титруються повільно. Електроноакцепторні замісники зменшують основність амінів. Такі аміни розчиняються в присутності надлишку кислоти і титруються швидко.

Нестійкість діазосполук, що утворюються в результаті діазотування, визначає температурний режим титрування. Реакцію діазотування найчастіше проводять поступово приливаючи розчин натрію нитриту до розчину ариламіну в хлоридній кіслоті при охолодженні до 0-4 ^{o}C. Аміни, що утворюють стійкі діазосполуки, титрують при 15-20 ^{o}C, а сполуки, що містять сульфогрупу, навіть при 20-40 ^{o}C. Аміни краще розчиняються в хлоридній кислоті ніж в сульфатній, тому швидкість діазотування в хлориднокислому середовищі вища.

Аміни, що містять сульфо- і карбоксильні групи, попередньо розчиняють у вигляді солей в розчинах натрію карбонату або аміаку. При подкисленні розчину аміни виділяються у роздрібненому вигляді. При діазотування такий розчин треба постійно перемішувати. Ацильовані похідні ариламінів можна діазотувати після їх гідролізу.

Швидкість діазотування можна підвищити, добавляючи у розчин калію бромід. Швидкість додавання натрію нітриту в процесі титрування залежить від швидкості утворення діазосполуки. Кінець титрування визначають за допомогою йодкрохмального паперу, на який наносять краплю реакційної рідини. Нітритна кислота, що виділяється, окиснює калію йодид до вільного йоду:

$$2\ HNO_2 + 2\ HCl + 2\ KI \rightarrow I_2 + 2\ KCl + 2\ H_2O + 2\ NO \qquad (2.91)$$

В присутності йоду крохмаль набуває синього забарвлення. Синє забарвлення йодкрохмального паперу може спричинити і сильна мінеральна кислота, але забарвлення в цьому випадку менш чітке і проявляється повільніше. Щоб отримати більш чітке забарвлення на йодкрохмальному папері, краплю розчину наносять на папір, який присипано сіллю. В деяких випадках йодкрохмальний папір попередньо змочують водою.

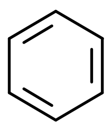
При титруванні розчином натрію нітриту зазвичай в перший момент спускають із бюретки по 0,5-1 мл, вичікуючи після кожного додавання щезнення нітритної кислоти. В кінці титрування розчин нітриту додають по 0,1 мл, а потім по 0,05 мл.

Діазотування вважається закінченим, якщо крапля розчину що нанесена на йодкрохмальний папір, спричиняє синє забарвлення. Час, необхідний для того, щоб останні частини аміну повністю прореагували, називають витримкою. Величина її змінюється від 1 хвилини до 3-5 хвилин в залежності від швидкості діазотування.

Чутливість йодкрахмального паперу перевіряють за допомогою “глухого” досліда. Як робочі розчини використовують 0,1-; 0,5- і 1-молярні розчини натрію нітриту.

Можна визначати закінчення процесу діазотування і за допомогою потенціометричного методу. Цей метод дає можливість одержувати більш точні результати аналізу, виключаючи візуальне спостереження за кінцем титрування. В цьому випадку індикаторним є платиновий електрод, електродом порівняння – каломельний електрод. Величину електродного потенціалу вимірюють через кожні 30 с після додавання розчину натрію нітриту. Спочатку приливають по 0,1-0,2 мл розчину натрію нітриту, а близько еквівалентної точки – тільки по 0,05 мл. Умови титрування ті ж самі, що і при звичайному діазотуванні.

2.3.6.1 Бензен



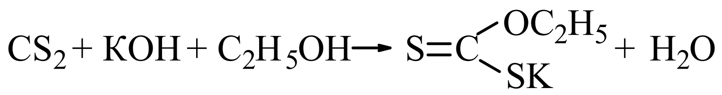
M = 78,11

Безбарвна рідина, розчинний в спирті, ефірі, ацетоні. Добувають із кам’яновугільної смоли.

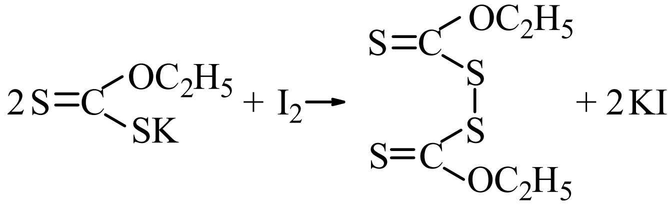
Т е х н і ч н і   в и м о г и. ρ_4^{20} = 0,8778, об'єм отгону не менше 95 % об в інтервалі температур 79,5-80,6 °С, бромне число не більше 0,03, вміст нелеткого залишку не більше 0,002 %, вміст сульфіду карбону не більше 0,0006 %.

Визначення вмісту сульфіду карбону

Визначення вмісту сульфіду карбону основане на реакції утворення ксантогенату – напівестера дитіокарбонатної кислоти, який потім окиснюється до диксантогену:



(2.92)



(2.93)

Моль еквівалентів CS_2 дорівнює 76,14 г, тобто молярній масі сульфіду карбону.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В ділильній лійці змішують 100 мл обезводненого бензену з 25 мл спиртового розчину калію гідроксиду (11 г КОН розчиняють в 90 мл спирту). Суміш 5 хвилин енергійно струшують і 15 хвилин дають постояти. Потім приливають 100 мл води, знову збовтують і дають відстоятися до повного розділення гідрокарбонового і водного шарів. Водну витяжку зливають в конічну колбу, а продукт, що залишився в ділильній воронці, промивають кілька разів водою (100-200 мл), промивну воду зливають в ту ж саму конічну колбу.

Водну витяжку нейтралізують 5 %-ним розчином ацетатної кислоти до слабокислої реакції за фенолфталеїном. Після цього титрують 0,01 м.к.е. розчином йоду в присутності розчину крохмалю до появи синього забарвлення, яке не зникає упродовж 30 с. Одночасно ставлять "глухий" дослід.

Масову частку сульфіду карбону Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}0007614 \cdot 100}{V \cdot \rho}, \qquad (2.60)$$

де V_1 – об'єм 0,01 м.к.е. розчину йоду, витраченого на титрування при аналізі досліджуваного продукту, мл;

V_2 – об'єм 0,01 м.к.е. розчину йоду, витраченого на тирування в "глухому" досліді, мл;

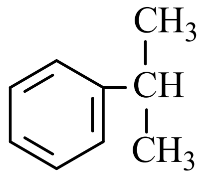
К – поправочний коефіцієнт для 0,01 м.к.е. розчину йоду;

0,0007614 – маса йоду, що відповідає 1 мл точно 0,01 м.к.е. розчину йоду, г;

V – об'єм сульфіду карбону, взятого для аналізу, мл;

ρ – густина сульфіду карбону, г/см³.

2.3.6.2 Ізопропілбензен технічний



M = 120,19

Безбарвна рідина. Добувають алкілюванням бензену пропаном.

Визначення вмісту ненасичених сполук

Визначення ненасичених сполук визначають через величину бромного числа, яке відповідає кількості грамів брому, що приєднується до 100 г аналізованої речовини.

При взаємодії ненасичених сполук з водним розчином брому має місце наступна реакція (на прикладі пропену) за рівнянням (2.19).

Отже 50 % зв'язаного брому переходить в HBr. Кількість HBr визначають методом йодометрії за допомогою суміші KIO_3 і KI. Йод, що виділяється, титрують розчином натрію тіосульфату (див. реакції 2.13 і 2.21).

Х і д   в и з н а ч е н н я. 25 мл ізопропілбензену поміщають в конічну колбу місткістю 250 мл. приливають із бюретки при постійному помішуванні 0,1 м.к.е. розчин брому до незначного жовтого забарвлення розчину. Потім приливають ще 1 мл того ж розчину брому і помічають загальну кількість прилитого 0,1 м.к.е. розчину брому. Після стояння протягом 5 хвилин приливають 20 мл йодит-йодатної суміші і йод, що виділився відтитровують (через 5 хвилин) 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Перед кінцем титрування, коли розчин набуває світло-жовтого забарвлення, приливають 2 мл 0,5 %-ного розчину крохмалю і продовжують титрування до обезбарвлення розчину. Бромне число (Б.ч.), мг KOH/г, розраховують за формулою

$$Б.ч. = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2) \cdot 0{,}008 \cdot 100}{V \cdot \rho}, \qquad (2.61)$$

де V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину брому, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину брому;

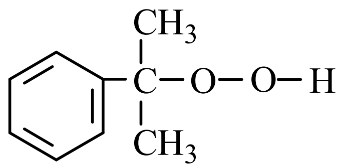
V_2 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування, мл;

0,008 – маса брому, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину брому, г;

V – об'єм ізопропілбензену, взятого для аналізу, мл;

ρ – густина ізопропілбензену, г/см^3.

2.3.6.3 Гідропероксид ізопропілбензену



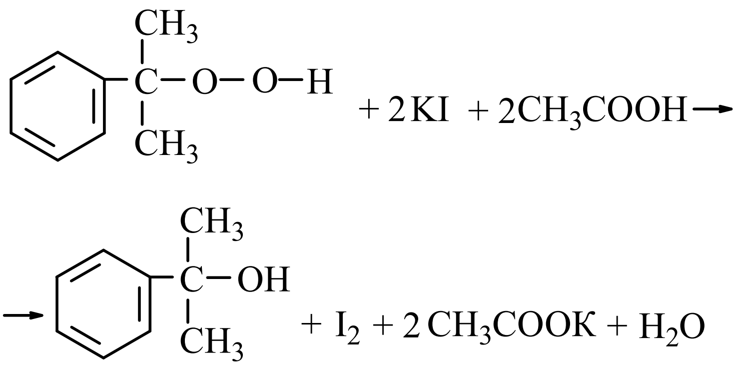
M = 152,2

Прозора масляниста рідина жовтого кольору. Добувають каталітичним окисненням ізопропілбензену киснем. Сировина при добуванні ацетону і фенолу.

Технічні вимоги. Показник заломлення n_D^{20} = 1,5235. Вміст гідропероксиду – не менше 85 %.

Визначення вмісту гідропероксиду.

Вміст гідропероксиду ізопропілбензену визначають методом йодометрії:



(2.94)

Моль еквівалентів $C_9H_{12}O_2$ дорівнює 76,09 г, тобто 1/2 молярної маси гідропероксиду ізопропілбензену.

Хід визначення. Наважку близько 0,06-0,1 г гідропероксиду переносять в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 100 мл, приливають 10 мл льодяної ацетатної кислоти, витісняють повітря карбон(II) оксидом і добавляють 1,5 мл 50 %-ного розчину калію йодиду. Після стояння протягом 10 хвилин йод відтитровують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Ставлять також “глухий” дослід.

Масову частку гідропероксиду X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}007609 \cdot 100}{a}, \qquad (2.62)$$

де V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на основний дослід, мл;

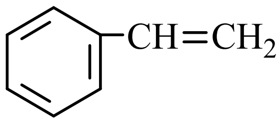
V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на глухий дослід, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,007609 – маса гідропероксиду ізопропілбензену, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

а – наважка гідропероксиду, г.

2.3.6.4 Стирен (фенілетен)



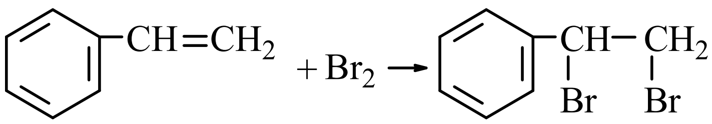
M = 104,15

Безбарвна або слабожовта рідина. Добувають дегідруванням етилбензену.

Технічні вимоги. ρ_{20}^{20} = 0,9050-9070, показник заломлення n_D^{20} = 1,5465-1,5470, вміст основної речовини – не менше 99,6 %, етилбензену – не більше 0,25 %, пероксидних сполук – не більше 0,005 %, альдегідів – не більше 0,02 %.

Визначення вмісту стирену

Аналіз проводять методом броматометрії:



(2.95)

Моль еквівалентів C_8H_8 дорівнює 52,075 г, тобто 1/2 молярної маси стирену.

Хід визначення. Наважку близько 0,15 г поміщають в колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл, куди попередньо вносять 40 мл метилового спирту. Потім в колбу приливають 50 мл 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші і 10 мл 20 %-ного розчину хлоридної кислоти. Через 20 хвилин в колбу добавляють 10 мл 20 %-ного розчину калію йодиду, і вільний йод, що виділяється, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Паралельно в тих же умовах ставлять контрольний дослід. Індикатором служить 0,5 %-ний розчин крохмалю.

Масову частку стирену Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}0052075 \cdot 100}{a}, \quad (2.63)$$

де V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на контрольний дослід, мл;

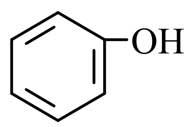
V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на основний дослід, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,0052075 – маса стирену, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

а – наважка стирену, г.

2.3.6.5 Фенол (гідроксибензен)



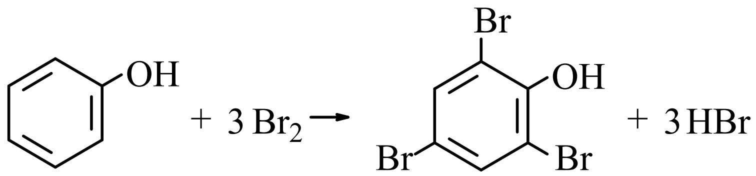
M = 94,1

Безбарвні або слабо забарвлені в рожевий колір кристали з характерним запахом. Добувають із кам'яновугільної смоли, сплавленням з лугами солей бензенсульфокислоти або із бензену і пропену через кумол.

Технічні вимоги. Температура кристалізації 40,5 °С. Вміст фенолу в кристалічному продукті – не менше 98,0-99,5 %. Рідкий фенол застосовується із вмістом безводного продукту не менше 95 %. Рідкий продукт густиною 1,058-1,071 г/см^3, містить не менше 89 % фенолу.

Визначення вмісту фенолу.

Для чистого фенолу застосовують броматометричний метод:



(2.96)

Моль еквівалентів C_6H_5OH дорівнює 15,68 г, тобто 1/6 молярної маси фенолу.

Визначення вмісту фенолу проводять оберненим титруванням. Частину брому, що не вступила в реакцію, відтитровують методом йодометрії.

Хід визначення. Наважку фенолу близько 2 г розчиняють в воді в мірній колбі місткістю 1000 мл. Для визначення беруть 25 мл приготовленого розчину, поміщають в колбу, прибавляють 50 мл 0,1 м.к.е. розчину калію бромату і 1 г калію броміду або 50 мл 0,1 м.к.е. бромід-броматної суміші і 10 мл 50 %-ного розчину сульфатної кислоти. Розчин добре перемішують і дають постояти 15 хвилин. Потім прибавляють 2 г калію йодиду, знову перемішують розчин і після стояння протягом 10 хвилин в темному місці йод, що виділився, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Розчин крохмалю додають в кінці титрування, коли розчин набуває солом'яно-жовтого забарвлення.

Одночасно ставлять контрольний дослід. Замість розчину фенолу беруть 25 мл води.

Масову частку фенолу X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}001568 \cdot 1000 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.65)$$

де V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на контрольний дослід, мл;

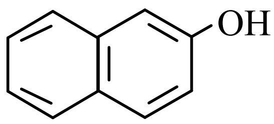
V_2 – об’єм 0,1 н. розчину натрію тіосульфату, витраченого на основний дослід, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,001568 – маса фенолу, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, г;

а – наважка фенолу, г.

2.3.6.6 β-Нафтол



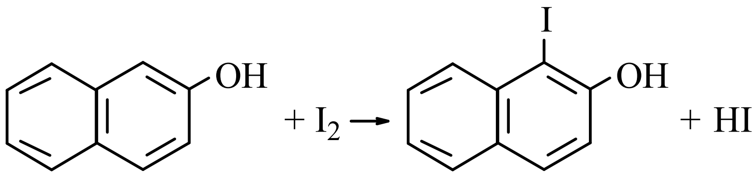
M=144,17

Лусочки від сірого до сіровато-коричневого кольору. Добувають сплавленням з лугами солей β-нафталінсульфокислоти.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} =1,21. Температура плавлення 119,8-120,4 °С. Вміст β-нафтолу – не менше 98,7 %, α-нафтолу – не більше 0,2 %.

Визначення вмісту β-нафтолу

Вміст β-нафтолу визначають методом йодометрії



(2.97)

Моль еквівалентів $C_{10}H_7OH$ дорівнює 72,08 г, тобто ½ молярної маси β-нафтолу.

Хід визначення. 0,5 г β-нафтолу вносять в стакан місткістю 100 мл, добавляють 15 мл води, 10 мл 10 %-ного розчину натрію гідроксиду і нагрівають до повного розчинення. Розчин кількісно переносять в мірну колбу місткістю 100 мл і після охолодження доводять до риски. Піпеткою відбирають 10 мл отриманого розчину, переносять в конічну колбу місткістю 250 мл і добавляють 5 мл 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти до слабокислої реакції за конго червоним. До кислого розчину добавляють 1 мл 0,5 %-ного розчину крохмалю і титрують домішки до основного продукту (натрію сульфіт) 0,05 м.к.е. розчином йоду до появи синього забарвлення (кількість йоду не враховують, звичайно

достатньо однієї краплі). Потім до розчину приливають 75 мл води, добавляють невеликими порціями натрію гідрогенкарбонат (близько 0,1 г) до нейтральної реакції за конго червоним, добавляють ще 2 г натрію гідрогенкарбонату, перемішують до розчинення його при температурі 20-25 ^{o}C і, додавши 1 мл 0,5 %-ного розчину крохмалю, починають повільно, протягом 10-15 хвилин титрувати 0,05 м.к.е. розчином йоду до появи синього забарвлення, яке не зникає упродовж 5 хвилин. Паралельно ставлять глухий дослід: до 100 мл води добавляють 2 г натрію гідрогенкарбонату і титрують в присутності крохмалю розчином йоду за тих же умов.

Масову частку β-нафтолу X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}003604 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 10}, \qquad (2.65)$$

де V – об'єм 0,05 м.к.е. розчину йоду, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

V_1 – об'єм 0,05 м.к.е. розчину йоду, витраченого на титрування в "глухому" досліді, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,05 м.к.е. розчину йоду;

0,003604 – маса β-нафтолу, що відповідає 1 мл точно 0,05 м.к.е. розчину йоду, г;

а – наважка β-нафтолу, г.

2.3.6.7 Феноло-формальдегідна смола

Тверда аморфна речовина. Добувають поліконденсацією фенолу з формальдегідом.

Технічні вимоги. Вміст вільного фенолу – не більше 5 %, вільного формальдегіду – не більше 4 %, ацетону – не більше 7-12 %, лугу – не більше 1 %, вологи – не більше 30 %.

Визначення вмісту фенолу

Фенол відганяють з водяною парою і збирають в мірну колбу. Одночасно з фенолом відганяються формальдегід і ацетон. Вміст фенолу визначають методом броматометрії за реакцією (2.96).

Моль еквівалентів C_6H_5OH дорівнює 15,68 г, тобто 1/6 молярної маси фенолу.

Визначення вмісту фенолу проводять оберненим титруванням. Частину брому, що не вступила в реакцію, визначають методом йодометрії.

Хід визначення. Наважку феноло-формальдегідної смоли 1,0-1,5 г переносять в круглодонну колбу місткістю 500 мл, приливають 20 мл етилового спирту і 100 мл води. Відганяють з водяною парою вільний фенол. Дистилят збирають в мірній колбі місткістю 500 мл. Перегонку закінчують коли проба з бромною водою дасть негативну реакцію на присутність фенолу.

На аналіз беруть 25 мл отриманого розчину, переносять в конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл. Приливають 25 мл 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші і підкислюють 10 мл 50 %-ного розчину сульфатної кислоти. Перемішують рідину і дають постояти 10 хвилин. Потім прибавляють 1 г калію йодиду, суміш збовтують і ставлять на 10 хвилин в темне місце, після чого йод, що виділився, титрують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату. Коли розчин набуває слабо-жовтого забарвлення, добавляють 2 мл 0,5 %-ного розчину крохмалю і продовжують титрувати до обезбарвлення розчину.

Масову частку фенолу X_1, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{(VK - V_1K_1) \cdot 0{,}001568 \cdot 500 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.66)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші;

V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування, мл;

0,001568 – маса фенолу, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші, г;

а – наважка фенолоформальдегідної смоли, г.

Визначення вмісту формальдегіду і ацетону

Вміст визначають гідроксиламіновим методом. При цьому утворюються відповідні оксими за реакціями (2.43 і 2.44).

Розрахунок проводять на формальдегід. Моль еквівалентів CH_2O дорівнює 30,0 г, тобто молярній масі формальдегіду.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В конічну колбу з притертою пробкою місткістю 250 мл переносять 25 мл отриманого при визначенні вмісту фенолу дистиляту і 25 мл 0,1 м.к.е. розчину хлориду гідроксиламіну. Суміш залишають стояти упродовж 2 годин. Потім відтитровують вільну хлоридну кислоту, що виділяється, 0,1 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності метилового оранжевого. Одночасно ставлять глухий дослід з тим же об'ємом 0,1 м.к.е. розчину солі гідроксиламіну.

Масову частку формальдегіду і ацетону X_2, %, обчислюють в перерахунку на формальдегід за формулою

$$X_2 = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}0030 \cdot 500 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.67)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого в основному досліді, мл;

V_0 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого в "глухому" досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,0030 – маса формальдегіду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка феноло-формальдегідної смоли, г.

Визначення вмісту формальдегіду

В основі визначення лежить реакція відновлення ртуті, що входить в комплекс $K_2[HgI_4]$, до металічної. Йодидна і форміатна кислоти, що при цьому утворюються, нейтралізуються розчином лугу:

$$K_2[HgI_4] + H{-}C\begin{smallmatrix}{\nearrow O}\\{\searrow H}\end{smallmatrix} + 3NaOH \rightarrow 2KI + 2NaI + HCOONa + Hg + 2\,H_2O \qquad (2.98)$$

Моль еквівалентів CH_2O дорівнює 10,0 г, тобто 1/3 молярної маси формальдегіду.

Х і д   в и з н а ч е н н я. В конічну колбу місткістю 250 мл переносять 25 мл отриманого дистиляту. Добавляють 5 мл розчину солі калію тетрайодмеркурату $K_2[HgI_4]$ і 25 мл 0,1 м.к.е. розчину натрію гідроксиду. Суміш залишають на 2 години, потім надлишок натрію гідроксиду, що не вступив в реакцію, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином хлоридної кислоти в присутності фенолфталеїну. Паралельно ставлять контрольний дослід з тими ж реактивами, але без досліджуваного розчину.

Масову частку формальдегіду X_3, %, розраховують за формулою

$$X_3 = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}00010 \cdot 500 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.68)$$

де V – об’єм 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого в контрольному досліді, мл;

V_0 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого в основному досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

0,00010 – маса формальдегіду, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г;

а – наважка фенолоформальдегідної смоли, г.

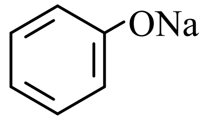
Розчин калію тетрайодмеркурату готують розчиненням 25 г меркурію(II) йодиду і 30 г калію йодиду в 100 мл води.

Визначення вмісту. Масову частку ацетону розраховують за формулою

$$X_4 = (X_2 - X_3) \cdot 1{,}934, \qquad (2.69)$$

де 1,934 – фактор перерахунку формальдегіду на ацетон.

2.3.6.8 Натрію фенолят



M = 116

Добувають взаємодією фенолу з натрію гідроксидом.

Розчини натрію феноляту аналізують на вміст натрію гідроксиду і фенолу. Вміст визначають в г/дм^3 розчину феноляту. Щоб отримати вихідний розчин, 100 мл розчину натрію феноляту переносять в мірну колбу місткістю 1000 мл і доводять водою до риски (розчин *A*).

Визначення загального вмісту лугу

Визначення вмісту всього лугу в розчині проводять з допомогою послідовних титрувань: перше – з індикатором фенолфталеїном, друге – з метиловим оранжевим. При титруванні з фенолфталеїном титрується весь луг і половина натрію карбонату. Продовжуючи титрування з метиловим оранжевим, відтитровують другу половину натрію карбонату. Об’єм розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування лугу, визначають за різницею першого і другого титрувань.

Одночасно із вільним натрію гідроксидом титрується натрію гідроксид, зв’язаний у вигляді натрію феноляту, який у водному розчині постійно гідролізується:

$$C_6H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + NaOH \qquad (2.99)$$

Під загальним вмістом лугу в розчині натрію феноляту мають на увазі вміст вільного натрію гідроксиду, а також NaOH, що утворюється в результаті гідролізу натрію феноляту.

Х і д в и з н а ч е н н я. Із розчину *A* беруть 10 мл, переносять в конічну колбу, розбавляють невеликою кількістю свіжепрокип’яченої води і титрують 0,5 м.к.е. розчином хлоридної кислоти в присутності фенолфталеїну до слаборожевого забарвлення розчину.

Вміст натрію гідроксиду X_1, г/л, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0{,}020 \cdot 1000 \cdot 1000}{10 \cdot 100}, \qquad (2.70)$$

де V_1 – об’єм 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування з фенолфталеїном, мл;

V_2 – об’єм 0,5 н. розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування з метиловим оранжевим, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

0,020 – маса натрію гідроксиду, що відповідає 1 мл точно 0,5 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, г.

Визначення вмісту фенолу

Вміст фенолу визначають методом броматометрії за реакцією (2.96).

Моль еквівалентів C_6H_5OH дорівнює 15,68 г, тобто 1/6 молярної маси фенолу. Визначення вмісту фенолу проводять оберненим титруванням. Частину брому, що не вступила в реакцію, визначають методом йодометрії.

Х і д   в и з н а ч е н н я. 100 мл розчину *А* переносять в мірну колбу місткістю 500 мл і доводять водою до риски. Із розбавленого розчину беруть 10 мл.

Вміст фенолу X_2, г/л, розраховують за формулою

$$X_2 = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2)\cdot 0{,}001568\cdot 500\cdot 1000}{10\cdot 100\cdot 100}, \qquad (2.71)$$

де V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші, мл;

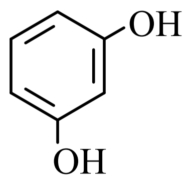
K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші;

V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, мл;

K_2 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,001568 – маса фенолу, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші, г;

2.3.6.9 Резорцин (*м*-дигідроксибензен) технічний



M = 110,1

Кристалічний порошок або кристали безбарвні, блідо рожево-сірого кольору. Червоніють під впливом світла і повітря. Дуже легко розчинний у воді 96 % об спирті, легко розчинний в ефірі. Добувають сплавленням з лугами солей *м*-бензендисульфокислоти 99 %.

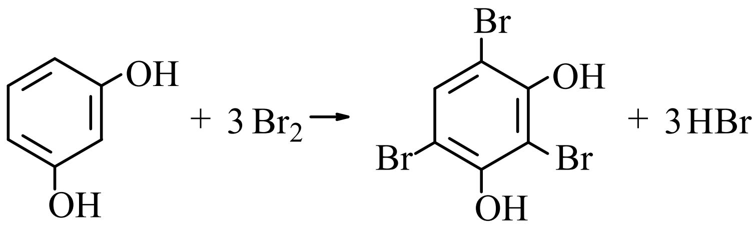
Технічні   вимоги. Температура кристалізації 109,1 °С. Вміст резорцину – не менше 99 %.

Визначення вмісту резорцину

В залежності від домішок в досліджуваному продукті резорцин визначають або методом броматометрії (реактивний продукт) або методом нітрозування (технічний продукт).

Метод броматометрії

В основі визначення лежить реакція:

 (2.100)

Утворюється осад 2,4,6-трибромрезорцину жовтого кольору. Моль еквівалентів $C_6H_4(OH)_2$ дорівнює 18,35, тобто 1/6 молярної маси резорцину. Частину брому, що не вступив в реакцію, визначають методом йодометрії.

Хід визначення. Наважку резорцину близько 0,02 г розчиняють в 20 мл води в мірній колбі місткістю 100 мл, а потім доводять водою до риски. Для визначення беруть 20 мл отриманого розчину і переносять в колбу з притертою пробкою місткістю 120 мл, прибавляють 30 мл 0,1 м.к.е. розчину калію бромату, 1 г калію бромиду і 5 мл 10 %-ного розчину хлоридної кислоти. Суміш залишають стояти упродовж 10 хвилин, після чого додають 1 г калію йодиду. Йод, що виділяється, відтитровують 0,1 м.к.е. розчином натрію тіосульфату в присутності розчину крохмалю, який прибавляють в кінці титрування, коли розчин стане солом'яно-жовтим. Масову частку резорцину X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2) \cdot 0{,}001835 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 20}, \qquad (2.72)$$

де V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину калію бромату, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину калію бромату;

V_2 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, мл;

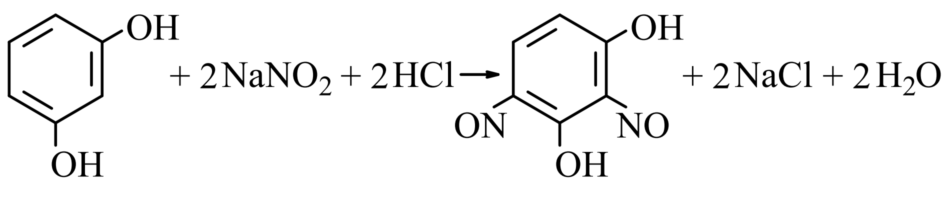
K_2 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,001835 – маса резорцину, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину калію бромату, г;

a – наважка резорцину, г.

Метод нітрозування

В основі визначення лежить реакція утворення 2,4-динітрозо-резорцину:

 (2.101)

Моль еквівалентів $C_6H_4(OH)_2$ дорівнює 55,055 г, тобто 1/2 молярної маси резорцину.

Х і д   в и з н а ч е н н я. Наважку технічного продукту близько 3,2 г розчиняють в мірній колбі місткістю 250 мл. 50 мл отриманого розчину переносять в товстостінний стакан для діазотування, приливають 30 мл концентрованої хлоридної кислоти і 500 мл води. Стакан поміщають в повітряну баню, нагріту до 30-35 ^{o}С. Титрують 0,5 М розчином натрію нітриту. Кінець титрування визначають за допомогою йодокрохмального паперу. Одночасно перевіряють чутливість йодокрохмального паперу, ставлячи “глухий” дослід.

Масову частку резорцину Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}27527 \cdot 250 \cdot 100}{a \cdot 50}, \qquad (2.74)$$

де V – об’єм 0,5 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

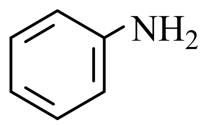
V_0 – об’єм 0,5 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування в “глухому” досліді, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 М розчину натрію нітриту;

0,27527 – маса резорцину, що відповідає 1 мл точно 0,5 М розчину натрію нітриту, г;

а – наважка резорцину, г.

2.3.6.10 Анілін технічний



M = 93,13

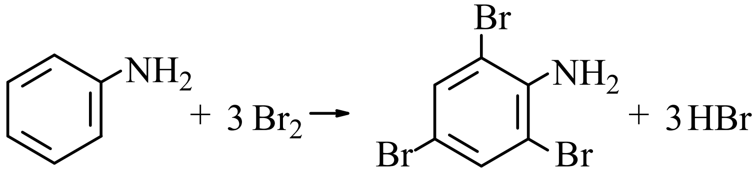
Прозора масляниста рідина. При стоянні повільно окиснюється киснем повітря, змінюючи колір від світло-жовтого до коричневого. Добувають відновленням нітробензену.

Т е х н і ч н і   в и м о г и. ρ_{20}^{20} = 1,023-1,024. Температура кристалізації – не нижче 7,0 %. Вміст аніліну – не менше 99,2 %, вологи – не більше 0,6 %, нітробензену – не більше 0,06 %.

Використовують 2 методи визначення аніліну: броматометричний і діазотування.

Метод броматометрії

В основі визначення лежить реакція утворення 2,4,6-триброманіліну:



(2.102)

Моль еквівалентів $C_6H_5NH_2$ дорівнює 15,52 г, тобто 1/6 молярної маси аніліну.

Х і д   в и з н а ч е н н я. Наважку аніліну близько 0,2 г поміщають в мірну колбу місткістю 100 мл і розчиняють в 3 мл концентрованої хлоридної кислоти, потім об’єм розчину доводять водою до риски. Добутий хлорид аніліну $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ добре розчиняється у воді.

Для аналізу відбирають 25 мл приготовленого розчину, переносять в колбу з притертою пробкою, приливають 40 мл 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші, 10 мл 50 %-ного розчину сульфатної кислоти і швидко закривають пробкою. Суміш взбовтують і залишають 30 хвилин. Виділяється жовтий осад 2,4,6-триброманіліну. Потім додають 2 г калію йодиду, знову закривають пробкою, обережно перемішують вміст колби і дають розчину постояти ще 6 хвилин.

Йод титрують розчином натрію тіосульфату до появи солом’яно-жовтого забарвлення. Потім добавляють розчин крохмалю і дотитровують до зникнення синього забарвлення.

Масову частку аніліну X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2) \cdot 0{,}001552 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 25}, \qquad (2.74)$$

де V_1 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину бромід-броматної суміші, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину бромід-бромат-ної суміші;

V_2 – об’єм 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування, мл;

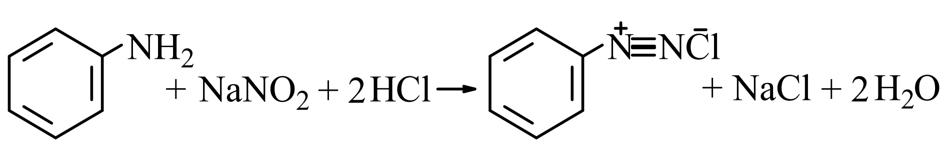
K_2 – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину натрію тіосульфату;

0,001552 – маса аніліну, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину бромид-броматної суміші, г;

a – наважка аніліну, г.

Метод діазотування

Визначення основане на реакції діазотування аніліну:



(2.103)

Моль еквівалентів $C_6H_5NH_2$ дорівнює 93,13 г, тобто молярній масі аніліну.

Х і д   в и з н а ч е н н я. Анілін сушать над розплавленим натрію гідроксидом протягом 12 годин. Рідину фільтрують. Наважку близько 10 г аніліну переносять в мірну колбу місткістю 500 мл, приливають 25 мл хімічно чистої хлоридної кислоти і доводять водою до риски.

Для аналізу беруть 50 мл приготовленого розчину, переносять його в товстостінний стакан, добавляють 100 мл води, 10 мл 10 %-ної хлоридної кислоти, 1 г калію броміду і титрують 0,5 М розчином натрію нітриту при температурі

15-20 °С. Кінець титрування визначають за допомогою йодокрохмального паперу після видержки упродовж 5 хвилин.

В кінці титрування ставлять “глухий” дослід для визначення чутливості йодокрохмального паперу.

Масову частку аніліну Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0{,}04656 \cdot 500 \cdot 100}{a \cdot 50}, \qquad (2.76)$$

де V – об’єм 0,5 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

V_o – об’єм 0,5 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування в глухому досліді, мл;

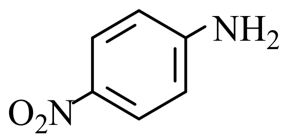
К – поправочний коефіцієнт для 0,5 М розчину натрію нітриту;

0,04656 – маса аніліну, що відповідає 1 мл точно 0,5 М розчину натрію нітриту, г;

а – наважка аніліну, г.

Аналогічно аналізують *п*-анізидин, амінофеноли і багато інших ароматичних амінів.

2.3.6.11 *п*-Нітроанілін технічний



M = 138,1

Кристалічна речовина від світло-жовтого до жовто-коричневого кольору. Добувають амонолізом *п*-нітрохлорбензену.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} = 1,424. Вміст амінів в сухому продукті 99,5 % (марка А), 98,5 (марка Б), вміст *о*-нітроаніліну – не більше 0,2 %.

Визначення вмісту *п*-нітроаніліну

Визначення основане на реакції діазотування:



(2.104)

Моль еквівалентів $C_6H_6N_2O_2$ дорівнює 138,13 г, тобто молярній масі *п*-нітроаніліну.

Х і д в и з н а ч е н н я. Наважку технічного продукту близько 3 г розчиняють при нагріванні в 45 мл концентрованої хлоридної кислоти і 50 мл води. До приготовленого розчину прибавляють 200 мл води і рідину охолоджують до 5 ^{o}C.

Титрують 1 М розчином натрію нітриту з йодокрохмальним папером як індикатором. Видержка в кінці титрування – 30 с.

Масову частку *п*-нітроаніліну Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}1381 \cdot 100}{a}, \qquad (2.76)$$

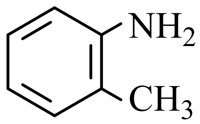
де V – об’єм 1 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 1 М розчину натрію нітриту;

0,13813 – маса *п*-нітроаніліну, що відповідає 1 мл точно 1 М розчину натрію нітриту, г;

а – наважка *п*-нітроаніліну, г.

2.3.6.12 *о*-Толуїдин технічний



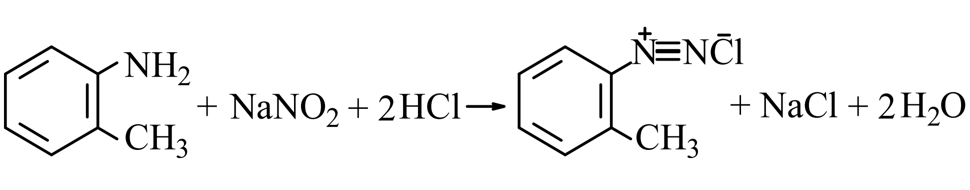
M = 107,16

Масляниста, прозора рідина від світло-жовтого до червоно-коричневого кольору. Добувають відновленням *о*-нітротолуену.

Т е х н і ч н і в и м о г и. Об’єм відгону в кількості 98 % об в межах зміни температури не більше, ніж на 2 ^{o}C. Вміст *о*-толуїдину – не менше 99,5 %, вміст – *м*-толуїдину – не більше 0,4 %. *п*-Толуїдину не повинно бути.

Визначення вмісту *о*-толуїдину

В основі визначення лежить реакція діазотування:



(2.105)

Моль еквівалентів C_7H_9N дорівнює 107,16 г, тобто молярній масі *о*-толуїдину.

Х і д в и з н а ч е н н я. Наважку *о*-толуїдину близько 5 г переносять в мірну колбу місткістю 250 мл і розчиняють в 15 мл хлоридної кислоти (1:2). Об’єм доводять водою до риски.

В товстостінний стакан місткістю 150 мл піпеткою переносять 50 мл отриманого розчину, добавляють 10 мл концентрованої хлоридної кислоти і 10 мл

10 %-ного розчину калію броміду. Титрують при температурі 15-20 °C 0,5 М розчином натрію нітриту. Індикатор – йодкрохмальний папір.

Масову частку *о*-толуїдину Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}05358 \cdot 250 \cdot 100}{a \cdot 50}, \quad (2.77)$$

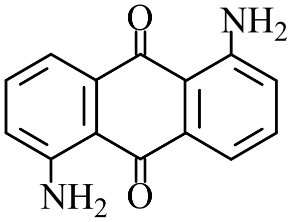
де V – об'єм 0,5 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,5 М розчину натрію нітриту;

0,05358 – маса *о*-толуїдину, що відповідає 1 мл точно 0,5 М розчину натрію нітриту, г;

а – наважка *о*-толуїдину, г.

2.3.6.13 1,5-Діаміно-9,10-антрахінон



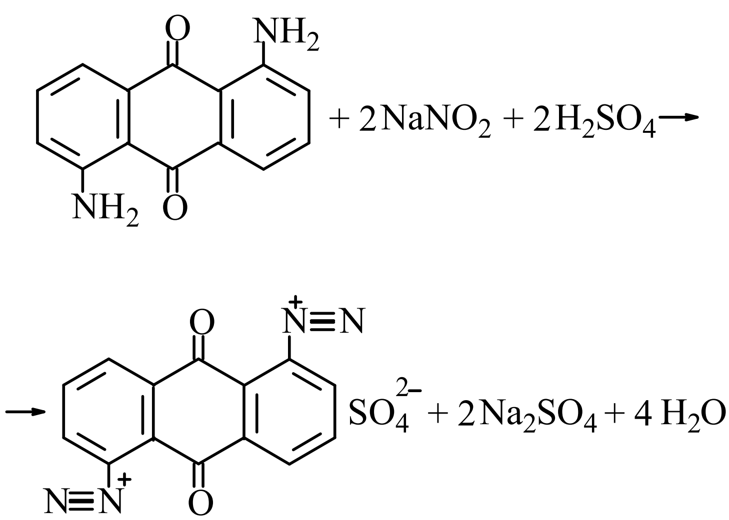
M=238

Порошок від червоного до червоно-коричневого кольору. Добувають відновленням 1,5-динітро-9,10-антрахінону.

Технічні вимоги. Температура плавлення – не менше 314 °C. Вміст діаміноантрахінонів – не менше 95 %, золи – не більше 3 %, домішок – не більше 1,5 %.

Визначення вмісту 1,5-діаміно-9,10-антрахінону

В основі визначення лежить реакція:



(2.106)

Моль еквівалентів 1,5-діаміно-9,10-антрахінону дорівнює ½ його молярної маси, тобто 119 г.

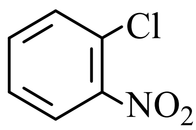
Х і д   в и з н а ч е н н я. 0,1 г продукту додають до 7,5 мл сульфатної кислоти марки х.ч. і розмішують до повного розчинення, нагріваючи на водяній бані. Після розчинення до маси приливають 20 мл льодяної ацетатної кислоти, 5 мл води, вносять 0,2 г калію броміду, охолоджують до 15-20 ^{o}С і діазотують 0,05 М розчином натрію нітриту. Кінець титрування визначають таким чином: краплю реакційної маси наносять на йодокрохмальний папір. При появі слабофіолетового забарвлення припиняють додавання розчину натрію нітриту і витримують протягом 5 хвилин.

Масову частку 1,5-діаміно-9,10-антрахінону Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}00595 \cdot 100}{a} \qquad (2.78)$$

де V – об’єм 0,05 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування, мл;
К – поправочний коефіцієнт для 0,05 М розчину натрію нітриту;
0,00595 – маса 1,5-діаміно-9,10-антрахінону, що відповідає 1 мл 0,05 М розчину натрію нітриту, г;
а – наважка 1,5-діаміно-9,10-антрахінону, г.

2.3.6.14 *о*-Нітрохлорбензен



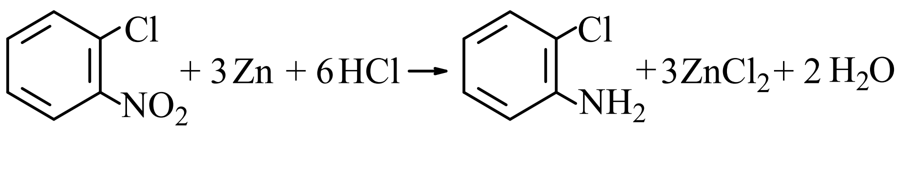
M=157,5

Кристалічний продукт від жовтого до світло-коричневого кольору. Добувають нітруванням хлорбензену.

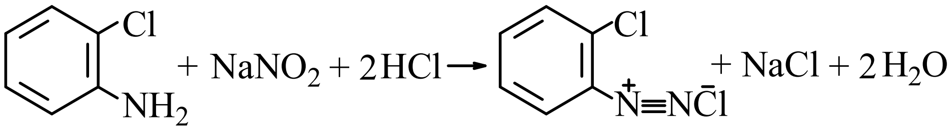
Т е х н і ч н і   в и м о г и. Температура плавлення – не менше 31,5 ^{o}С, ρ_4^{15} = 1,368. Вміст *о*-нітрохлорбензену – не менше 98,6 %, золи – не більше 0,1 %, 2,4-динітрохлорбензену – не більше 0,3 %.

Визначення вмісту *о*-нітрохлорбензену

Визначення базується на реакціях (2.107, 2.108):



(2.107)

 (2.108)

Моль еквівалентів о-хлорнітробензену дорівнює 157,5 г, тобто його молярній масі.

Х і д в и з н а ч е н н я. Близько 2 г продукту вносять в колбу, обладнану зворотним холодильником, добавляють 30 мл хлоридної кислоти марки х.ч. і перемішують при температурі 50 ^oC до розчинення. Потім додають 6 г цинкового пилу, швидко закривають пробкою і розмішують.

Відновлення продовжують до тих пір, поки не відбудеться обезбарвлення. Відновлення проходить бурно, при кипінні, тому колбу охолоджують на водяній бані.

По закінченні відновлення реакційну масу кип'ятять протягом 5-10 хвилин і фільтрують в стакан через вату, укладену в скляну лійку. Осад на фільтрі промивають водою до нейтральної реакції за конго червоним.

До отриманого фільтрату добавляють 20 мл хлоридної кислоти марки х.ч., 300 мл води, 0,3 г калію броміду і титрують при 15-20 ^oC 0,5 М розчином натрію нітриту. Кінець реакції визначають за допомогою йодокрохмального паперу після витремки упродовж 5 хвилин.

Масову частку *о*-нітрохлорбензену Х, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}07875 \cdot 100}{a}, \qquad (2.80)$$

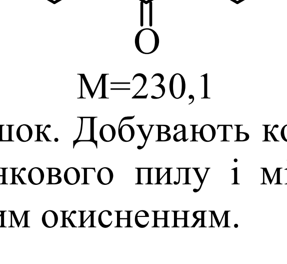
де V – об’єм 0,5 М розчину натрію нітриту, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,5 М розчину натрію нітриту;

0,007875 – маса *о*-нітрохлорбензену, що відповідає 1 мл точно 0,5 М розчину натрію нітриту, г;

а – наважка *о*-нітрохлорбензену, г.

2.3.6.15 Бензантрон



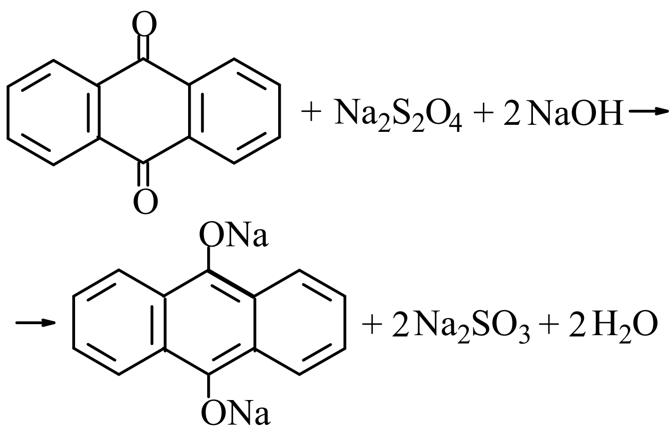
M=230,1

Жовтий кристалічний порошок. Добувають конденсацією 9,10-антрахінону з гліцерином в присутності цинкового пилу і мідного купоросу в середовищі сульфатної кислоти з подальшим окисненням.

Технічні вимоги. Температура плавлення не менше 93,5 %; 9,10-антрахінону – не більше 0,5 %; золи – не більше 0,5 %; нерозчинних в хлорбензені – не більше 0,5 %.

Визначення вмісту 9,10-антрахінону

Визначення вмісту 9,10-антрахінону натрію дитіонітом в лужному середовищі з утворенням розчину динатрієвої солі 9,10-антрагідрохінону малинового кольору.

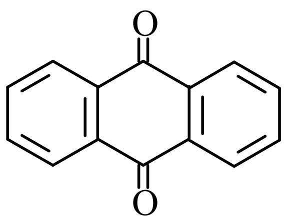


(2.109)

Хід визначення. 0,2 г бензантрону вносять в пробірку, яка містить 5 мл 10 %-ного лужного розчину натрію дитіоніту і 15 хвилин нагрівають при температурі 70 °С, потім порівнюють із шкалою еталонів.

Готують шкалу еталонів, які містять 0,3; 0,5; 0,7 % 9,10-антрахінону, змішують бензантрон, що не містить 9,10-антрахінон, і хімічно чистий 9,10-антрахінон. По 0,2 г приготовлених еталонів різних концентрацій вносять в пробірки, що містять по 5 мл 10 %-ного лужного розчину натрію дитіоніту, і нагрівають 15 хвилин одночасно з випробуваними зразками при температурі 70 °С, потім порівнюють по кольору із зразками.

2.3.6.16 9,10-Антрахінон



M=208

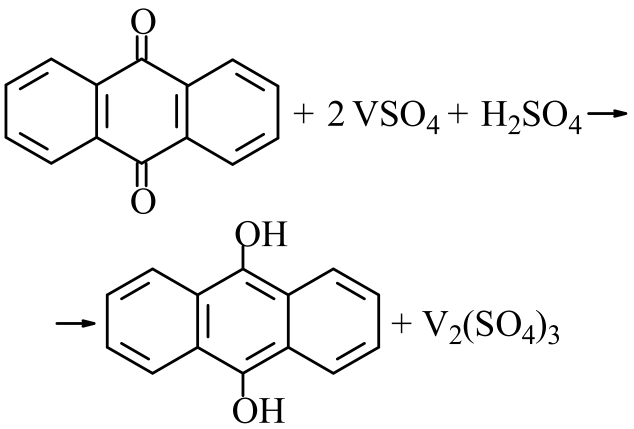
Порошок сірого кольору. Добувають каталітичним окисненням антрацену киснем повітря.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} = 1,425. Температура плавлення чистого 9,10-антрахінону 286 °С, технічного – не менше 284,8 °С. Вміст 9,10- антрахінону – не ме-

нше 98 %, золи – не більше 0,2 %, заліза – не більше 0,03 %, інших домішок – не більше 1,77 %.

Визначення вмісту 9,10-антрахінону

Визначення базується на реакції відновлення до 9,10-антрагідрохінону:



(2.110)

Моль еквівалентів 9,10-антрахінону дорівнює 104 г, тобто ½ його молярної маси.

Хід визначення. 0,2 г 9,10-антрахінону розчиняють в колбі для потенціометричного титрування в 140 мл льодяної ацетатної кислоти, при нагріванні до температури 50-60 ^oC і постійному перемішуванні. Після повного розчинення продукту прибавляють в колбу 40 мл води і, якщо випаде осад, розчин знову нагрівають до повного розчинення осаду. Температура розчину повинна бути не більше 60 ^oC. Колбу установлюють на магнітну мішалку і приєднують до приладу для титрування ванадію (II) сульфатом. Через прилад сильним струменем пропускають карбону діоксид і не менше, ніж через 5 хвилин проводять потенціометричне титрування розчином ванадію (II) сульфату при температурі 50 ^oC і постійному розмішуванні. За тих же умов проводять "глухий" дослід.

Масову частку 9,10-антрахінону X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 0{,}0104 \cdot 100\%}{a}, \qquad (2.80)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину ванадію (II) сульфату, витраченого на титрування в основному досліді, мл;

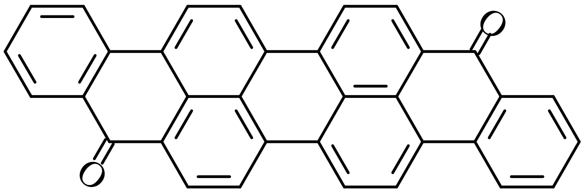
V_1 – об'єм 0,1 м.к.е. розчину ванадію (II) сульфату, витраченого на титрування в "глухому" досліді, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину ванадію (II) сульфату;

0,0104 – маса 9,10-антрахінону, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину ванадію (II) сульфату, г;

a – наважка 9,10-антрахінону, г.

2.3.6.17 Ізовіолантрон



M=456

Темно-фіолетовий порошок. Добувають конденсацією 3,3'- дибензантроніл-сульфіду в лужному середовищі.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} = 900. Вміст ізовіалонтрону – не більше 92,6 %; золи – не більше 6 %; піску – не більше 0,4 %.

Визначення ізовіолантрону методом порівняльного фарбування

а) Приготування фарбувальної ванни.

0,25 г продукту затирають у фарфоровій ступці з 0,5 мл 30 %-ного розчину диспергатора НФ в однорідну суспензію, добавляють 20 мл води, 1,2 мл 33 %-ного розчину натрію гідроксиду і 0,4 г натрію дитіоніту. Відновлюють при температурі 60 ^{o}C упродовж 20 хвилин і прибавляють гарячий (60 ^{o}C) розчин, який містить 175 мл води; 1,3 мл 33 %-ного розчину натрію гідроксиду і 0,8 г натрію дитіоніту.

б) Фарбування.

5 г міткалю замочують в теплому розчині, який містить 1 мл 33 %-ного розчину натрію гідроксиду і 0,5 г натрію дитіоніту в 1 л води, віджимають і занурюють в фарбувальний розчин.

Тривалість фарбування – 45 хвилин. По закінчення фарбування зразок промивають в гарячій воді, окиснюють на повітрі, милують 10 хвилин при кипінні в розчині, який містить 5 г олеїнового мила в 1 л, промивають в гарячій і холодній воді і сушать. Паралельно в тих же умовах фарбують типовий зразок. Висушені зразки порівнюють між собою. Припустиме відхилення ±5 %.

2.3.7 Аналіз галогенпохідних

Галогенопохідні мають велике значення у виробництві продуктів основного органічного синтезу. Вони знаходять широке застосування як розчинники і напівпродукти у хімічних виробництвах.

Для більшості галогенпохідних аналітичний контроль обмежується фізико-хімічними методами дослідження (визначення густини, показника заломлення, температури кристалізації, об'єму відгону в означеному інтервалі температур тощо.). У ряді випадків, коли є необхідність визначити масову частку основної речовини, її вміст визначають за допомогою реакції мокрого озолення.

2.3.7.1 Тетрахлорметан технічний

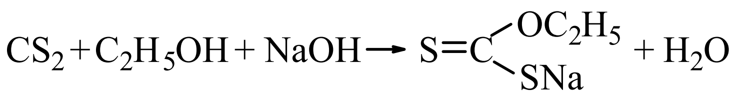
$$CCl_4$$
$$M = 153,8$$

Прозора безбарвна рідина. Не розчиняється у воді, змішується в будь-яких співвідношеннях з ацетоном і бензеном, не горить. Роботу з тетрахлорметаном треба проводити у витяжній шафі, тому що його пара отруйна. Добувають хлоруванням сульфіду карбону.

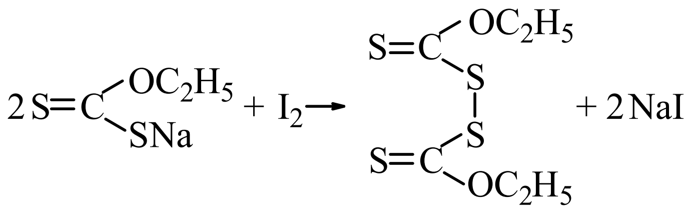
Технічні вимоги. ρ_{20}^{20} не менше 1,590. Відгін в межах 75-78 °С повинен складати не менше 96 % об, вміст сульфіду карбону – не більше 0,6 %.

Визначення вмісту сульфіду карбону

Визначення основане на реакції утворення ксантогенату – напівестера дитіокарбонатної кислоти, який потім окиснюється в диксантоген:



(2.111)



(2.112)

Моль еквівалентів CS_2 дорівнює 76,1 г, тобто молярній масі сульфіду карбону.

Хід визначення. У зважену конічну колбу з 25 мл 10 %-ного спиртового розчину натрію гідроксиду приливають 1 мл тетрахлорметану, після чого колбу знову зважують. За різницею зважувань визначають величину наважки.

Додають кілька крапель розчину фенолфталеїну і приливають 20 %-ний розчин ацетатної кислоти до зникнення рожевого забарвлення.

Розчин охолоджують, додають 10 г натрію гідрогенкарбонату. Молочномутну рідину титрують 0,1 м.к.е. розчином йоду.

Масову частку сульфіду карбону X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}00761 \cdot 100}{a}, \qquad (2.81)$$

де V – об'єм 0,1 м.к.е. розчину йоду, витраченого на титрування, мл;

К – поправочний коефіцієнт для 0,1 м.к.е. розчину йоду;

0,00761 – маса сульфіду карбону, що відповідає 1 мл точно 0,1 м.к.е. розчину йоду, г;

а – наважка тетрахлорметану, г.

2.3.7.2 Дихлорметан

CH_2Cl_2
M = 84,9

Безбарвна рідина, використовується як розчин, випускається двох сортів. Добувають хлоруванням метану.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} =1,324-1,330. Відгін дихлорметану при 760 м.рт.ст. – не менше 95 % об в інтервалі температур 39,0-40,5 °C для I сорту і 38-42 °C для II сорту. Вміст заліза – не більше 0,01 %, кислотність в перерахунку на хлоридну кислоту – не більше 0,001 %, сухого залишку – не більше 0,12 %.

Визначення кислотності

В ділильну лійку місткістю 100 мл наливають 20 мл досліджуваного дихлорметану, добавляють 20 мл води і струшують протягом 1 хвилини. Після відшарування водний шар зливають в конічну колбу. Дихлорметан промивають 2 рази водою і збирають промивні води в ту ж колбу. Потім добавляють 2-3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують 0,01 м.к.е. розчином натрію гідроксиду до появи слабо- рожевого забарвлення. Кислотність виражають в перерахунку на хлоридну кислоту.

Масову частку хлоридної кислоти X, %, розраховують за формулою

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}0003646 \cdot 100}{20 \cdot \rho}, \qquad (2.82)$$

де V – об’єм 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,0003646 – маса хлоридної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

ρ – густина дихлорметану, г/см^3.

2.3.7.3 1,2-Дихлоретан технічний

$CH_2Cl–CH_2Cl$
M=98,96

Прозора рідина, що не змішується з водою. Аналізувати дихлоретан необхідно у витяжній шафі, тому що пара його отруйна. Горить, тушиться водою. Добувають адитивним хлоруванням етену.

Технічні вимоги. ρ_{20}^{20} = 1,249-1,260. Об’єм відгону до 90 °C повинен бути для I сорту – не менше 97 % об, для II сорту – не менше 95 % об.

Визначення кислотності

В ділильну лійку місткістю 250 мл наливають 25 мл досліджуваного дихлоретану і збовтують с 25 мл води протягом 1 хвилини. Водний шар зливають в конічну колбу, а дихлоретан знову промивають водою. Водний шар і промивні води титрують 0,01 м.к.е. розчином натрію гідроксиду в присутності фенолфталеїну. Кислотність виражають в перерахунку на хлоридну кислоту.

Масову частку хлоридної кислоти X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}0003646 \cdot 100}{25 \cdot \rho}, \tag{2.83}$$

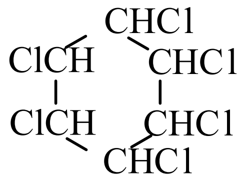
де V – об'єм 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, витраченого на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт для 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

0,0003646 – маса хлоридної кислоти, що відповідає 1 мл точно 0,01 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

ρ – густина дихлоретану, г/см^3.

2.3.7.4 Гексахлорциклогексан



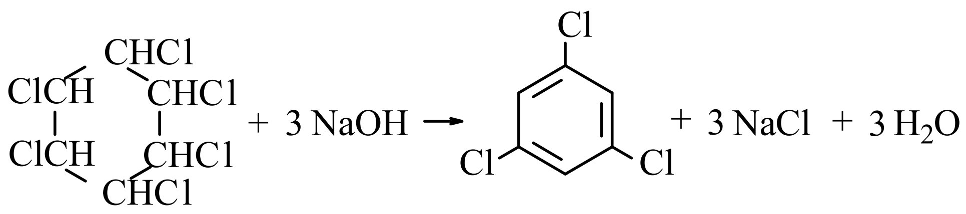
M = 290,83

Кристалічна речовина. Добувають адаитивним хлоруванням бензену.

Технічні вимоги. Вміст γ-ізомера гексахлорциклогексану – не менше 10 %, кислотність у перерахунку на хлоридну кислоту – не більше 0,05 %, вологи – не більше 5 %.

Визначення вмісту гексахлорциклогексану

Кількісне визначення базується на реакції омилення речовини розчином лугу з утворенням 1,3,5-трихлорбензену:



(2.113)

Моль еквівалентів $C_6H_6Cl_6$ дорівнює 96,94 г, тобто 1/3 молярній маси гексахлорциклогексану.

Х і д   в и з н а ч е н н я. Наважку 0,2-0,3 г подрібненої речовини переносять в конічну колбу місткістю 250 мл, приливають 25 мл спирту і з'єднують із зворотним холодильником. Нагрівають до повного розчинення наважки, прибавляють 25 мл 0,2 м.к.е. розчину натрію гідроксиду. Суміш кип'ятять протягом 2 годин. Рідину охолоджують приливають кілька крапель розчину фенолфталеїну і надлишок лугу титрують 0,2 м.к.е. розчином хлоридної кислоти.

Масову частку гексахлорциклогексану X, %, розраховують за формулою

$$X = \frac{(V_1K_1 - V_2K_2) \cdot 0{,}01939 \cdot 100}{a}, \qquad (2.84)$$

де V_1 – об'єм 0,2 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, мл;

K_1 – поправочний коефіцієнт для 0,2 м.к.е. розчину натрію гідроксиду;

V_2 – об'єм 0,2 м.к.е. розчину хлоридної кислоти, витраченого на титрування, мл;

K_2 – поправочний коефіцієнт для 0,2 м.к.е. розчину хлоридної кислоти;

0,01939 – маса гексахлорциклогексану, що відповідає 1 мл точно 0,2 м.к.е. розчину натрію гідроксиду, г;

а – наважка гексахлорциклогексану, г.

3 Фізико-хімічні методи аналізу

3.1 Спектральні методи аналізу

3.1.1 Абсорбційна спектрофотометрія в ультрафіолетовій і видимій областях

Визначення оптичної густини. Оптична густина (A) розчину являє собою десятковий логарифм оберненої величини пропускання (T) для монохроматичного випромінювання і виражається співвідношенням

$$A = \lg (1/T) = \lg (I_o/I), \tag{3.1}$$

де I_o – інтенсивність падаючого монохроматичного випромінювання;
I – інтенсивність монохроматичного випромінювання, яке пройшло.

За відсутністю інших фізико-хімічних факторів виміряна оптична густина (A) пропорційна довжині шляху (b), крізь який проходить випромінювання, і концентрації (c) речовини у розчині відповідно з рівнянням

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b, \tag{3.2}$$

де ε – молярний показник поглинання;
b – довжина оптичного шляху, см;
c – концентрація речовини в розчині, моль/л

Величина $A_{1см}^{1\%}$ являє собою питомий показник поглинання, тобто оптичну густину розчину речовини з концентрацією 10 г/л у кюветі с товщиною шару 1 см, тобто

$$A_{1см}^{1\%} = \frac{10 \cdot \varepsilon}{M}, \tag{3.3}$$

де M – молярна маса, г/моль.

Якщо немає інших зазначень, вимірювання оптичної густини проводять за зазначеної довжини хвилі з використанням кювети завдовжки 1 см. Якщо немає інших зазначень в окремій статті, вимірювання проводять у порівнянні з тим самим розчинником або тією самою сумішшю розчинників, у якій розчинено речовину. Оптична густина розчинника, виміряна проти повітря за зазначеної довжини хвилі, не має перевищувати 0,4 і бажано, щоб вона була менше за 0,2. Спектр поглинання представляють у такий спосіб, щоб оптична густина або її деяка функція були наведені по осі ординат, а довжина хвилі або деяка функція від довжини хвилі – по осі абсцис.

Якщо наводять лише одне значення для положення максимуму поглинання, це означає, що одержане значення максимуму не має відрізнятися від зазначеного більше як на ±2 нм.

Прилад. Спектрофотометр, призначений для вимірювань в ультрафіолетовій і видимій областях спектра, складається з оптичної системи, яка виділяє монохроматичне випромінювання в області від 200 до 800 нм, і пристрою для вимірювання оптичної густини.

Перевірка шкали довжин хвиль. Для перевірки шкали довжин хвиль використовують лінії водневої або дейтерієвої розрядної лампи або лінії пари ртуті, а також максимуми поглинання *розчину гольмію перхлорату*, які подані у табл. 3.1. Допустиме відхилення складає ± 1 нм для ультрафіолетового і ± 3 нм для видимого діапазонів. Також можуть використовуватися підхожі еталонні матеріали.

Таблиця 3.1 – Максимуми поглинання для перевірки шкал и довжин хвиль

241,15 нм (Ho)	404,66 нм (Hg)
253,7 нм (Hg)	435,83 нм (Hg)
287,15 нм (Ho)	486,0 нм (Dβ)
302,25 нм (Hg)	486,1 нм (Hβ)
313,16 нм (Hg)	536,3 нм (Ho)
334,15 нм (Hg)	546,07 нм (Hg)
361,5 нм (Ho)	576,96 нм (Hg)
365,48 нм (Hg)	579,07 нм (Hg)

Перевірка шкали оптичної густини. Перевіряють значення оптичних густин, використовуючи підхожі світлофільтри, або розчин *калію дихромату* за довжин хвиль, зазначених у табл. 3.2. У табл. 3.2 наведені точні значення питомого показника поглинання і його допустимі межі для кожної довжини хвилі. Табличні дані основані на допусках оптичної густини ± 0,1. Для перевірки шкали оптичних густин використовують розчини *калію дихромату*, попередньо висушеного до постійної маси при температурі 130 °С. Для перевірки оптичної густини за довжинами хвиль 235, 257, 313 нм і 350 нм від 57,0 до 63,0 мг (точну наважку) *калію дихромату* розчиняють у 0,005 М розчині *сульфатної кислоти* і доводять до 1000,0 мл цим самим розчинником. Для перевірки оптичної густини за 430 нм від 57,0 до 63,0 мг *калію дихромату* розчиняють у 0,005 М розчині *сульфатної кислоти* і доводять до 100,0 мл цим самим розчинником. Також можуть використовуватися підхожі еталонні матеріали.

Таблиця 3.2 – Питомі показники поглинання і їх допустимі межі для кожної довжини хвилі

Довжина хвилі, нм	Питомий показник поглинання $A_{1см}^{1\%}$	Допустимі межі $A_{1см}^{1\%}$
235	124,5	від 122,9 до 126,2
257	144,5	від 142,8 до 146,2
313	48,6	від 47,0 до 50,3
350	107,3	від 105,6 до 109,0
430	15,9	від 15,7 до 16,1

Граничний рівень розсіяного світла. Розсіяне світло може бути визначене за даної довжини хвилі з використанням відповідних фільтрів або розчинів: наприклад, оптична густина розчину 12 г/л калію хлориду у кюветі з товщиною шару 1 см різко збільшується за довжиною хвилі між 220 і 200 нм і має бути більше 2 за довжиною хвилі 198 нм, при використанні води як компенсаційного розчину. Також можуть використовуватися підхожі еталонні матеріали.

Розрізнювальна здатність (для якісного аналізу). Розрізнювальну здатність спектрофотометра визначають таким чином. Записують спектр 0,02 % об розчину толуену у гексані. Зазначають мінімально допустиме значення відношення оптичної густини у максимумі поглинання за 269 нм до оптичної густини в мінімумі поглинання за 266 нм. Можуть використовуватися підхожі еталонні матеріали.

Ширина спектральної щілини (для кількісного аналізу). У випадку використання спектрофотометра із змінною шириною спектральної щілини за вибраної довжини хвилі можливі похибки, пов'язані з шириною цієї щілини. Для їхнього виключення ширина спектральної щілини має бути малою у порівнянні з напівшириною смуги поглинання й у той самий час має бути максимально велика для одержання високого рівня I_0. Отже, ширина щілини має бути такою, щоб подальше її зменшення не змінювало величину вимірюваної оптичної густини.

Кювети. Допустимі варіації у товщині шару використовуваних кювет мають бути не більше ± 0,005 см. Кювети, призначені для випробовуваного і компенсаційного розчинів, повинні мати однакове пропускання (або оптичну густину) при заповненні тим самим розчинником. У протилежному випадку цю відмінність треба враховувати. Використовувані кювети мають бути чистими, маніпуляції з ними повинні проводитися з обережністю.

Похідна спектрофотометрія

У похідній спектрофотометрії використовується перетворення вихідного спектра поглинання (нульовий порядок) у похідні спектри першого, другого і більш високих порядків.

Похідний спектр першого порядку являє собою графік залежності градієнта кривої поглинання (швидкість зміни оптичної густини з довжиною хвилі, $dA/d\lambda$) від довжини хвилі.

Похідний спектр другого порядку являє собою графік залежності кривизни спектра поглинання від довжини хвилі ($d^2A/d\lambda^2$). Друга похідна за будь-якої довжини хвилі і пов'язана з концентрацією таким співвідношенням

$$\frac{d^2 A}{d\lambda^2} = \frac{d^2 A_{1см}^{1\%}}{d\lambda^2} \cdot \frac{c^/ b}{10} = \frac{d^2 \varepsilon}{d\lambda^2} \cdot c^/ b\,, \qquad (3.4)$$

де $c^/$ – концентрація поглинаючого розчину, г/л.

Прилад. Використовують спектрофотометр, який відповідає зазначеним вище вимогам і оснащений аналоговим резистентно-ємнісним диференціюючим модулем або цифровим диференціатором, або іншими засобами одержання похідних спектрів. Деякі методи одержання похідних спектрів другого порядку зрушують їх відносно спектра нульового порядку, що треба враховувати там, де це необхідно.

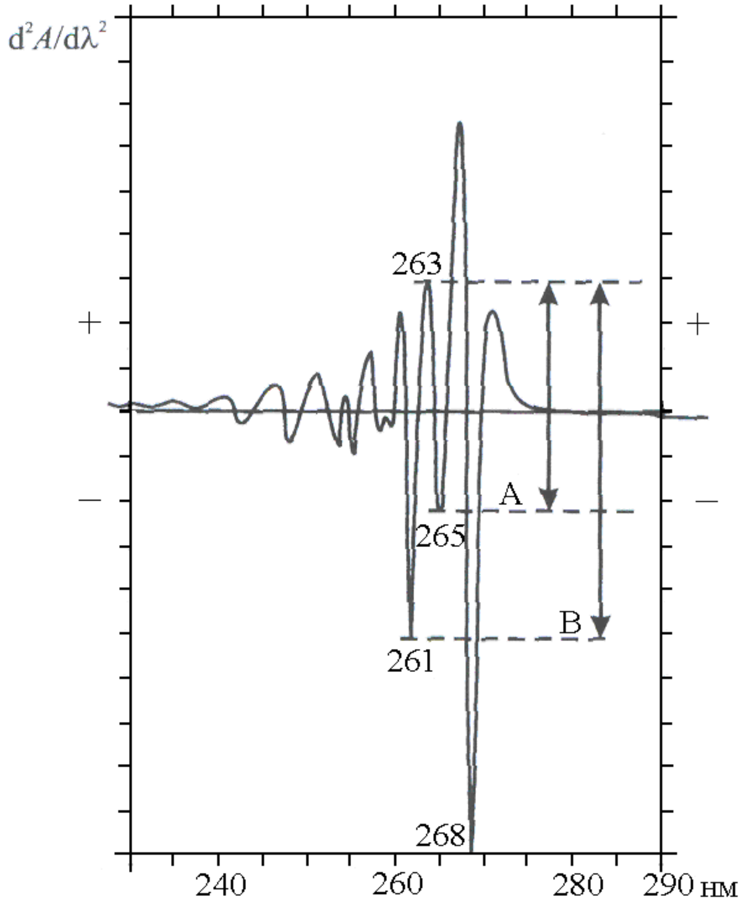


Рисунок 3.1 – Спектр другого порядку для розчину 0,02 % об толуену в метанолі

Розрізнювальна здатність. Записують похідний спектр другого порядку для розчину 0,02 *%* об *толуену* в *метанолі*, використовуючи *метанол* як компенсаційний розчин. На спектрі має бути присутнім невеликий негативний екстремум, розташований між двома великими негативними екстремумами за 261 і 268 нм,

відповідно, як показано на рис. 3.1. Якщо немає інших зазначень, відношення *A/B* (див. рис. 3.1) має бути не менше 0,2.

Методика. Готують розчин випробовуваної речовини, установлюють різні інструментальні характеристики відповідно до інструкції до приладу і розраховують кількість визначуваної речовини.

Визначення оптичної густини. Вимірювання проводять у порівнянні з тим самим розчинником або тією самою сумішшю розчинників, у якій розчинено речовину. Оптична густина розчинника, у якому розчинено речовину, виміряна проти повітря за зазначеної довжини хвилі, не має перевищувати 0,4 і бажано, щоб вона була менше за 0,2. У таблиці 3.3 надані рекомендовані області довжин хвиль, у яких зазначені розчинники задовольняють вищезазначеним вимогам.

Таблиця 3.3 – Рекомендовані області довжин хвиль

Розчинник	Область довжин хвиль, де оптична густина ≤ 0,4	Область довжин хвиль, де оптична густина ≤ 0,2
Ацетонітрил	від 213 до 800 нм	від 222 до 800 нм
Метанол	від 210 до 800 им	від 218 до 800 нм
2-Пропанол	від 224 до 800 нм	від 234 до 800 нм
96 % об спирт	від 232 до 800 нм	від 244 до 800 нм
Тетрагідрофуран	від 248 до 800 нм	від 251 до 800 нм
Хлороформ	від 210 до 800 нм	від 215 до 800 нм
Гексан	від 257 до 800 нм	від 265 до 800 нм
Етилацетат	від 254 до 800 нм	від 257 до 800 нм
Ацетатна кислота льодяна	від 213 до 800 нм	від 222 до 800 нм

Ідентифікація

Абсорбційну спектрофотометрію в ультрафіолетовій і видимій областях спектра зазвичай застосовують для ідентифікації органічних речовин у таких варіантах:

1. Порівняння спектрів поглинання випробовуваного розчину і розчину порівняння; у зазначеній області спектра має спостерігатися збіг положень максимумів, мінімумів, плечей і точок перегину.

2. У зазначеній області спектра при зазначених довжинах хвиль мають спостерігатися максимуми, мінімуми, плечі і точки перегину; можливе зазначення лише деяких з цих характеристик. Розбіжність між спостережуваними і зазначеними довжинами хвиль не має зазвичай перевищувати 2 нм.

3. На додаток до варіанта 2 наводять ще і питомі показники поглинання при зазначених довжинах хвиль.

4. На додаток до варіанта 2 наводять відношення оптичних густин при зазначених довжинах хвиль.

Можливі й інші варіанти застосування.

Перевірка відтворюваності оптичної густини

Рекомендується перевіряти відтворюваність оптичної густини за такою схемою.

У вимірювальну кювету наливають випробовуваний розчин і визначають його оптичну густину проти компенсаційного розчину. Потім кювету виймають, видаляють її вміст, знову наливають випробовуваний розчин і знову визначають оптичну густину. Операцію повторюють, одержуючи не менше тридцяти значень оптичної густини для випробовуваного розчину. Слід стежити, щоб розчини, що вимірюються, не потрапляли на зовнішню стінку кювети. Розраховують відносне стандартне відхилення оптичної густини з рандомізацією положення кювет ($S_{A,r}$, %) яке не повинне перевищувати 0,25 %. При прогнозі невизначеності спектрофотометричного аналізу в інших лабораторіях для величини ($S_{A,r}$, %) рекомендується використовувати значення 0,52 %, одержане в міжлабораторному експерименті.

Кількісне визначення

Однокомпонентний однохвильовий аналіз

Однокомпонентний однохвильовий аналіз (або «звичайна спектрофотометрія») – це кількісне визначення одного з компонентів суміші за допомогою вимірювання оптичної густини розчину випробовуваного зразка за однієї аналітичної довжини хвилі (АДХ).

Такий аналіз може проводитися методом показника поглинання (МПП) і методом стандарту (МС).

При використанні МПП кількісне визначення проводять за допомогою вимірювання оптичної густини A розчину випробовуваного зразка за АДХ і розрахунку концентрації (c, %), аналізованого компонента за формулою

$$c = \frac{A}{A_{1см}^{1\%}}, \tag{3.5}$$

де $A_{1см}^{1\%}$ – питомий показник поглинання аналізованого компонента при АДХ.

При використанні МС кількісне визначення проводять за допомогою вимірювання за АДХ оптичних густин розчину випробовуваного зразка (A) і розчину порівняння ($A_о$) з концентрацією (C_o) і розрахунку концентрації (C) аналізованого компонента, виходячи з формули

$$\frac{C}{C_о} = \frac{A}{A_о} \tag{3.6}$$

Вимірювання оптичних густин випробовуваного розчину і розчину порівняння треба проводити за одних і тих самих умов з мінімальним інтервалом у часі.

У загальному випадку більш надійним є МС. Можливість застосування МПП необхідно у кожному конкретному випадку обґрунтовувати, виходячи з допусків кількісного вмісту аналізованого компонента, метрологічних характеристик методики й вимог до спектрофотометра. Зазвичай МПП застосовується за допусків вмісту аналізованого компонента не менше ± 10 % від номінального вмісту.

У всіх випадках застосування однохвильового однокомпонентного аналізу необхідно, щоб решта компонентів препарату не чинили істотного впливу на результати. Зазвичай частка їх сумарного поглинання в оптичному поглинанні зразка за АДХ не має перевищувати десятої частини допусків вмісту аналізованого компонента.

Рекомендується така схема проведення спектрофотометричних вимірювань.

У вимірювальну кювету наливають випробовуваний розчин і визначають його оптичну густину проти компенсаційного розчину. Потім кювету виймають, видаляють її вміст, знову наливають випробовуваний розчин і знову визначають оптичну густину. Операцію повторюють, одержуючи не менше трьох значень оптичної густини для випробовуваного розчину. У такий самий спосіб отримують не менше трьох значень оптичної густини для розчину порівняння. Слід стежити, щоб розчини, що вимірюються, не потрапляли на зовнішню стінку кювети.

Для розрахунків використовують середні значення одержаних оптичних густин випробовуваного розчину і розчину порівняння.

Багатокомпонентний спектрофотометричний аналіз

Багатокомпонентний спектрофотометричний аналіз застосовують для одночасного кількісного визначення компонентів аналізованої суміші.

У звичайній однохвильовій спектрофотометрії невизначеність власне спектрофотометричних вимірювань («спектрофотометрична невизначеність») мало залежить від типу аналізованої речовини і вибору аналітичної довжини хвилі, а визначається класом спектрофотометра і не перевищує зазвичай 0,5 %. З урахуванням невизначеності приготування розчинів це приводить до сумарної невизначеності аналізу, яка не перевищує зазвичай 1 %.

На відміну від звичайної спектрофотометрії, спектрофотометрична невизначеність багатокомпонентного аналізу визначається не лише класом приладу, але й сильно залежить від складу аналізованої суміші і особливо вибору аналітичних довжин хвиль. Ця невизначеність може бути охарактеризована коефіцієнтом підсилення (K), який показує, у скільки разів спектрофотометрична невизначеність аналізу даної речовини в аналізованій суміші за допомогою багатокомпонентної спектрофотометрії перевищує спектрофотометричну невизначеність визначення цієї самої речовини у чистому розчині (без інших компонентів) методом звичайної спектрофотометрії. Способи розрахунку коефіцієнтів

підсилення для кожного компонента при використанні різних методів подані нижче.

Звичайними є величини K = 5-10, але можливі і значення K = 100 і більше, що може призводити до загальної невизначеності аналізу, що складає десятки і навіть сотні відсотків.

Для одержання надійних результатів коефіцієнти підсилення (K) не мають зазвичай перевищувати 5.

Тому прогноз невизначеності аналізу і порівняння її з допусками вмісту аналізованого компонента є обов'язковою умовою при обґрунтуванні застосовності методик багатокомпонентної спектрофотометрії. Якщо немає відповідного обґрунтування, то має витримуватися таке співвідношення між повною відносною невизначеністю кількісного визначення *k*-ого компонента аналізованого зразка ($\Delta_{k,r}$ %) і допусками (± B %) вмісту цього компонента в зразку

$$\Delta_{k,r} \leq 0{,}32 \cdot B, \tag{3.7}$$

$$\Delta_{k,r} = 2 \cdot S_{ck,r}, \tag{3.8}$$

де $S_{ck,r}$ – відносне генеральне стандартне відхилення повної невизначеності кількісного визначення *k*-ого компонента аналізованого зразка.

Кількісне визначення у багатокомпонентному спектрофотометричному аналізі грунтується зазвичай на використанні рівняння

$$A_i = \sum_{j=1}^{m} E_{ij} \cdot c_j\,, \qquad i = 1 \ldots n, \tag{3.9}$$

де A_i – оптична густина випробовуваного розчину за *i*-ої довжини хвилі;

E_{ij} – показники поглинання (залежні від способу вираження концентрації) *j*-ого компонента зразка за *i*-ого аналітичної довжини хвилі;

c_j – концентрація *j*-ого компонента зразка, %.

Для розв'язання даного рівняння можуть застосовуватися різні підходи, серед яких можна виділити три основних: метод найменших квадратів (МНК), модифікований метод найменших квадратів (ММНК) і метод відношення розрахованих концентрацій (МВРК).

Метод найменших квадратів

Метод найменших квадратів (МНК) є узагальненням методу показника поглинання однохвильового однокомпонентного аналізу. У рамках МНК розв'язання рівняння (3.9) має вигляд

$$c_k = \sum_{i=1}^{n} a_{ki} \cdot A_i\,, \qquad k = 1 \ldots m \tag{3.10}$$

Розрахункові коефіцієнти $a^{мнк}$ знаходять у відповідності з матричним співвідношенням

$$a^{мнк} = (E^T \cdot E)^{-1} E^T, \tag{3.11}$$

де $a^{мнк}$ – матриця розрахункових коефіцієнтів;

E – матриця показників поглинання;

T – символ транспонування.

Вибір аналітичних довжин хвиль (АДХ). Дивіться вибір АДХ для модифікованого методу найменших квадратів.

Прогноз невизначеності аналізу. Повна похибка кількісного визначення k-ого компонента за допомогою МНК визначається із співвідношення

$$S_{ck,r}^2 = \left(K_k^{мнк}\right)^2 \cdot \left(S_{A,r}^2 + S_{E,r}^2\right) + S_{V,r}^2, \tag{3.12}$$

$$\left(K_k^{мнк}\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{a_{ki} \cdot A_i^{st}}{c_k^{st}} \right)^2, \tag{3.13}$$

де $S_{ck,r}^2$ – відносне стандартне відхилення повної невизначеності кількісного визначення k-ого компонента зразка;

A_i^{st} – оптична густина розчину модельної суміші зразка, яка містить номінальні концентрації усіх компонентів;

c_k^{st} – номінальна концентрація k-ого компонента зразка в модельній суміші, %;

$S_{A,r}$ – відносне стандартне відхилення збіжності оптичної густини на спектрофотометрі з рандомізацією положення кювет;

$S_{E,r}$ – відносне стандартне відхилення правильності оптичної густини на спектрофотометрі;

$S_{V,r}$ – відносне стандартне відхилення невизначеності приготування розчинів.

Величини $S_{E,r}$ відомо з паспортних даних спектрофотометра, $S_{V,r}$ оцінюють, виходячи з похибок взяття наважок і розведень. Для величини $S_{A,r}$, рекомендується використовувати значення 0,52 %, одержане в міжлабораторному експерименті.

При цьому мають виконуватися співвідношення (3.7-3.8).

Перевагою МНК є те, що його застосування не вимагає використання стандартних зразків. Однак через значну невизначеність правильності оптичної густини (з табл. 3.2 видно, що величини $s_{E,r}$ можуть досягати декількох відсотків) та її неконтрольованості повна невизначеність аналізу за допомогою МНК може досягати десяти і більше відсотків, що робить МНК ненадійним методом. Його

застосування ставить дуже високі вимоги до спектрофотометрів і до рівня роботи аналітичного персоналу, тому він застосовний зазвичай лише у наукових дослідженнях за великих коливань у концентраціях аналізованих компонентів.

Модифікований метод найменших квадратів

Модифікований метод найменших квадратів є одним з варіантів узагальнення методу стандарту на випадок багатокомпонентної спектрофотометрії і ґрунтується на рівняннях

$$d_i = \frac{A_i}{A_i^{st}} = \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \cdot \frac{c_j}{c_j^{st}} = \sum_{i=1}^{n} r_{ij} \cdot X_j, \quad i = 1 \ldots n, \tag{3.14}$$

$$r_{ij} = \frac{E_{ij} \cdot c_j^{st}}{\sum_{k=1}^{m} E_{ik} c_k^{st}}, \quad i = 1 \ldots n, \tag{3.15}$$

де змінні мають той же зміст, що і у рівняннях (3.9) і (3.13), величини r_{ij} являють собою інформаційні коефіцієнти, а X_j 100 являє собою концентрацію j-ого компонента препарату у відсотках до його номінального вмісту.

Розв'язання рівняння (3.14) має вигляд

$$X_j = \sum_{i=1}^{n} a_{ki}^{ммнк} \cdot d_i, \quad i = 1 \ldots n, \tag{3.16}$$

де розрахункові коефіцієнти a знаходять за матричним рівнянням

$$a^{ммнк} = (r^T \cdot r)^{-1}\, r^T \tag{3.17}$$

Вибір аналітичних довжин хвиль (АДХ). АДХ знаходять, виходячи з критерію мінімуму коефіцієнта підсилення $K^{ммнк}$, одержуваного з співвідношення

$$\left(K_k^{мнк}\right)^2 = \sum_{i=1}^{m} K_j^2 = \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} \left(a_{ij}^{ммнк}\right)^2, \tag{3.18}$$

де K_j – коефіцієнт підсилення для j-ого компонента зразка.

У випадку аналізу двох сполук за двома довжинами хвиль АДХ можна знаходити з умови максимуму інформаційних коефіцієнтів кожного компонента за одної з двох довжин хвиль.

Схема проведення аналізу. Готують модельну суміш, що містить усі компоненти препарату точно у номінальних концентраціях (розчин порівняння). Проводять необхідні розведення, вимірюють поперемінно оптичні густини випробовуваного розчину і розчину порівняння при АДХ і проводять розрахунок за рівняннями (3.14 і 3.15).

Прогноз невизначеності аналізу. Повну невизначеність кількісного аналізу *k*-ого компонента за допомогою ММНК визначають із співвідношення

$$S^2_{ck,r} = 2 \cdot [\left(K_k^{ммнк}\right)^2 \cdot S^2_{A,r} + S^2_{V,r}] \qquad (3.19)$$

Для величини $S_{A,r}$ рекомендується використовувати 0,52 %, отримане в лабораторному експерименті.

Має виконуватися співвідношення (3.7).

Недоліком ММНК є необхідність готування точної номінальної суміші зразка, однак він є найнадійнішим і найточнішим з усіх багатохвильових методів кількісного визначення лікарських засобів.

Окремий випадок – кількісне визначення одного компонента суміші за однією довжиною хвилі. Якщо інформаційний коефіцієнт (r_{ik}) *k*-ого компонента за *i*-ої довжини хвилі значно перевершує всі інші, то кількісне визначення цього компонента можна проводити за спрощеною формулою

$$X_k = d_i \qquad (3.20)$$

Максимальна невизначеність такого наближення не перевершує $2B(1\text{-}r_{ik})$. Дане наближення є обґрунтованим за $r_{ik} \geq 0{,}95$.

Метод відношення розрахованих концентрацій. Метод відношення розрахованих концентрацій (МВРК) є одним з варіантів узагальнення методу стандарту на випадок багатокомпонентної спектрофотометрії і ґрунтується на допущенні, що відношення концентрацій, розрахованих для випробовуваного розчину і розчину порівняння, є більш точним за самі розраховані концентрації, тобто

$$X_k = \frac{c_k}{c_k^{st}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_{ki} A_i}{\sum_{i=1}^{n} a_{ki} A_i^{st}}, \quad k = 1 \ldots m, \qquad (3.21)$$

де a_{ki} – коефіцієнти розрахункової матриці, одержані за допомогою МНК (рівняння 3.11) або іншими методами цифрової фільтрації, наприклад, методом похідної спектрофотометрії. За відсутності фону поглинання найточнішим є застосування МНК.

Вибір аналітичних довжин хвиль (АДХ). Дивіться вибір АДХ у ММНК.

Процедура проведення аналізу. Така сама як для ММНК, але для виготовлення модельної суміші можна використовувати концентрації компонентів, близькі (а неточно рівні) до номінальних. Розрахунок концентрацій проводять за рівнянням (3.21).

Прогноз невизначеності аналізу (у випадку використання МНК) проводять за співвідношенням:

$$S_{ck,r}^2 = 2 \cdot [\left(K_k^{мнк}\right)^2 \cdot S_{A,r}^2 + S_{V,r}^2] \qquad (3.22)$$

Для величини $S_{A,r}$ рекомендується використовувати значення 0,52 %, отримане в міжлабораторному експерименті.

Має виконуватися співвідношення (3.7).

МВРК менш точний за ММНК, але він не вимагає приготування точно номінальної суміші і тому простіший у застосуванні.

3.1.2 Абсорбційна спектрофотометрія в ближній інфрачервоній області

Спектрофотометрія в ближній інфрачервоній області (БІЧ) являє собою метод з різноманітним застосуванням. Ближній ІЧ-спектральний діапазон охоплює область від близько 780 до близько 2500 нм (від близько 12 800 до близько 4000 см-1). У деяких випадках найбільш корисна інформація знаходиться в спектральному діапазоні від близько 1700 до близько 2500 нм (від близько 6000 до 4000 см-1). У спектрах БІЧ-області переважають обертони коливань C-H, N-H, O-H, і S-H та комбінації основніх частот. Ці смуги є високоінформативними, якщо інформація одержується за допомогою підхожих хемометричних алгоритмів. БІЧ-смуги значно менш інтенсивні за основні коливання в середній ІЧ-області, від яких вони походять. Оскільки молярні коефіцієнти поглинання в БІЧ-області нижчі, випромінювання зазвичай проникає в матеріали (включаючи тверді) на кілька міліметрів. Крім того, багато матеріалів, такі як скло є відносно прозорими в даній області.

Крім можливості використання стандартних пробопідготовки та методик, можливе проведення вимірів у ближній ІЧ-області безпосередньо на зразках без попередньої підготовки проби. На основі спектрів у ближній ІЧ-області може бути отримана як фізична, так і хімічна, як якісна і, так і кількісна інформація. Однак, пряме порівняння спектру випробовуваної речовини зі спектром хімічного стандартного зразка, як це використовується в ІЧ-абсорбційній спектрометрії, є неприйнятним. Потрібна підхожа математична обробка даних.

БІЧ-спектрофотометрія в ближній інфрачервоній області має широке застосування як для хімічного, так і для фізичного аналізу, наприклад:

Хімічний аналіз

– ідентифікація продуктів реакції, проміжних продуктів, сировини і пакувальних матеріалів;

– кількісне визначення продуктів реакції, визначення хімічних чисел, таких як гідроксильне число, йодне число, кислотне число, визначення вмісту води, визначення ступеня гидроксилювання, контроль вмісту розчинників;

– контроль процесу виробництва.

Фізичний аналіз

– кристалічні форми і кристалічність, поліморфізм, псевдополіморфізм, розмір частинок;

– процес розчинення, схема розпаду, твердість;

– вивчення поверхневих властивостей;

– контроль процесу виробництва, наприклад, контроль перемішування і гранулювання.

На виміри в БІЧ-області впливають багато хімічних і фізичних факторів, що описані нижче. Відтворюваність і значимость результатів залежать від контролю цих факторів, і виміри зазвичай є дійсними лише для конкретної калібрувальної моделі.

Прилад. БІЧ-спектрофотометри застосовують для запису спектрів в області від близько 780 до близько 2500 нм (від близько 12 800 до близько 4000 $см^{-1}$). Всі БІЧ-виміри засновані на проходженні світла крізь (або в) випробовуваний зразок і вимірі інтенсивності променя, що вийшов (променя, що пройшов, розсіявся або відбився від зразка). Спектрофотометри для реєстрації спектрів у БІЧ-області зазвичай містять підхоже джерело випромінювання, монохроматор або інтерферометр. Зазвичай монохроматори являють собою акустико-оптичні фільтри, що перебудовуються, (АОТР; АОПФ), дифракційні решітки або призми. Як джерела світлового випромінювання високої інтенсивності використовують кварцові або вольфрамові лампи, або аналогічні. Оскільки для вольфрамових ламп можлива висока стабілізація джерела світлового випромінювання, багато спектрофотометрів для реєстрації спектрів у БІЧ-області мають однопроменеву конструкцію. Як правило, для детекції використовують такі матеріали: кремній, плюмбуму сульфід, індію арсенід, індію, галію арсенід, кадмію ртуті телурид (КРТ) і дейтерований тригліцинсульфат (ТГС). Стандартними пристроями для зразків є, зокрема, кюветні тримачі зразків, волоконно-оптичні зонди, трансмісійні комірки для занурення, відкатні тримачі зразків або тримачі зразків, що обертаються. Вибір залежить від наміченого прикладного завдання, придатності системи добору проб для відповідного типу аналізованого зразка. Підхожа обробка даних та оціночні зразкі є, як правило, частиною системи.

Методи виміру

Режим пропускання. Пропускання (T) являє собою ступінь зменшення інтенсивності випромінювання, що пройшло крізь зразок за данної довжини хвилі. Зразок поміщають в оптичний пучок між джерелом випромінювання і детектором; розміщення є аналогічним до такого як в богатьох традиційних спектрофотометрах і результат вимірювань подається в одиницях пропускання (T) або/та поглинання (A)

$$T = \frac{I}{I_o}, \tag{3.23}$$

де I_o – інтенсивність випромінювання, що падає на речовину;

I – інтенсивність випромінювання, що пройшло через речовину;

$$A = -lgT = lg\left(\frac{1}{T}\right) = lg\left(\frac{I}{I_o}\right) \tag{3.24}$$

Режим дифузійного відбиття. Режим дифузійного відбиття заснований на вимірі відбиття *R*, що являє собою відношення інтенсивності випромінювання, відбитого від зразка *I* до інтенсивності випромінювання, відбитого від фонової або референтної відбиваючої поверхні I_r. БІЧ-випромінювання може проникати на значну відстань у зразок, у якому може поглинатися комбінаційними частотами та обертонами коливань різних груп аналіта, що є присутніми у зразку. Випромінювання, що не поглинулося, відбивається від зразка до детектора.

Спектр відбиття в БІЧ-області зазвичай одержують шляхом розрахунку і побудови кривої залежності 1g (1/R) від значень довжин хвиль або хвильових чисел

$$R = \frac{I}{I_r}, \tag{3.25}$$

де *I* – інтенсивність випромінювання, диффузно відбитого від зразка;

I_r – інтенсивність випромінювання, відбитого від фонової або референтної поверхні, що відбиває;

$$A_R = lg\left(\frac{1}{R}\right) = lg\left(\frac{I_r}{I}\right) \tag{3.26}$$

Режим пропускання-відбиття. Цей режим є комбінацією пропускання і відбиття. При вимірі пропускання-відбиття *T** використовують дзеркало або дифузійну відбиваючу поверхню для відбиття випромінювання, що пройшло крізь зразок вдруге; таким чином, подвоюється довжина оптичного шляху. Випромінювання, що не поглинулося, відбивається від зразка до детектора.

$$T^* = \frac{I}{I_T}, \tag{3.27}$$

де *I* – інтенсивність випромінювання, що відбилось, зі зразком;

I_T – інтенсивність випромінювання, що відбилось, без зразка;

$$A^* = lg\left(\frac{1}{T^*}\right) \tag{3.28}$$

Підготовка/подача зразка

Режим пропускання. Вимір і розрахунок пропускання *T* залежить від фонового спектра пропускання. Референтним фоном може бути повітря, порожня кювета, еталонний розчинник або, в окремих випадках, стандартний зразок. Даний метод зазвичай застосовують для розведених і нерозведених рідких зразків, дисперсних систем, розчинів і твердих речовин. Для вимірів пропускання твердих речовин використовують підхожий пристрій для зразка. Зразки поміщають у кювету з підхожою довжиною оптичного шляху (зазвичай від 0,5 до 4 мм), прозору для БІЧ-випромінювання, або аналізують поза кюветним відділенням, шляхом занурення в

зразок волоконно-оптичного зонда підхожої конфігурації, що дозволяє записувати спектри в області пропускання, що відповідає специфікації приладу і поставленому завданню.

Режим дифузійного відбиття. Цей метод зазвичай застосовують для твердих речовин. Випробуваний зразок поміщають у підхожий пристрій. Слід звернути увагу на те, щоб умови вимірювання були максимально відтворюваними при переході від одного зразка до іншого. При зануренні в зразок волоконно-оптичного зонда його необхідно розташовувати таким чином, щоб забезпечити нерухомість зонда в процесі реєстрації спектра і максимально можливу відтворюваність умов вимірювання при переході від одного зразка до іншого. Випромінювання, відбите від референтної відбиваючої поверхні, сканують з метою одержання базової лінії і потім вимірюють коефіцієнт відбиття одного або більше випробовуваних зразків. Зазвичай як стандарти відбиття використовують керамічні плитки, перфторовані полімери та золото. Можуть бути використані інші підхожі матеріали. Пряме порівняння можливе тільки для тих спектрів, що записані в порівнянні з фоновою поверхнею з аналогічними оптичними властивостями. Мають враховуватися: розмір частинок, наявність гідратаційної води і ступінь сольватації.

Режим пропускання-відбиття. Відбивач поміщають за зразком таким чином, щоб подвоїти довжину оптичного шляху. Таке розташування може бути частиною конфігурації приладу з відбивачем і волоконно-оптичною системою, у якому джерело і детектор знаходяться з однієї сторони від зразка. Зразок досліджують у кюветі з дзеркальним або підхожім дифузійним відбивачем, зробленим з металу або інертного матеріалу (наприклад, титану діоксиду), що не поглинає в БІЧ-області.

Фактори, що впливають на спектральний відклик

Температура зразка. Цей параметр важливий для водних розчинів і багатьох рідин, для яких розходження в кілька градусів може викликати значні зміни спектра. Температура також є важливим параметром для твердих речовин і порошків, що містять воду.

Вологість і залишки розчинників. Вологість і залишки розчинників, присутні у зразках, будуть збільшувати значимі смуги поглинання в спектрах БІЧ-області.

Товщина зразка. Товщина зразка, що є відомим джерелом спектральної варіабельності і має враховуватися та/або контролюватися. Наприклад, при вимірюванні відбиття зразок може бути «нескінченно» товстим або тонші зразки постійної товщини повинні мати стійкий, що диффузно відбиває, матеріал підкладки з постійною, бажано високою відбиваючою здатністю.

Оптичні властивості зразка. Для твердих речовин повинні бути враховані розсіюючі властивості як поверхні, так і всього об'єму зразка. Для запису спектрів фізично, хімічно або оптично неоднорідних зразків може знадобитися усереднення зразка шляхом: збільшення розміру пучка або випробування великої кількості зразків, чи обертання зонда. Деякі фактори, такі як

різний ступінь ущільнення або розмір частинок у порошках, характер поверхні, можуть бути причиною значних спектральних розходжень.

Поліморфізм. Зміни в кристалічній структурі (поліморфізм) впливають на спектр. Ґрунтуючись наданих БІЧ-спектрів можна розрізняти різноманітні кристалічні, а також аморфні форми твердих речовин. При наявності великого числа кристалічних форм необхідно упевнитися, що калібрувальні стандарти мають відповідний розподіл форм, підхожий для призначеного застосування.

Вік зразків. Хімічні, фізичні або оптичні властивості зразків можуть змінюватися з часом. Необхідно переконатися, що аналізовані в БІЧ-області спектра зразки є типовими до тих, що були використані при калібруванні. При аналізі зразків різного віку мають бути враховані потенційні відмінності у властивостях.

Контроль інструментальних параметрів

Експлуатацію приладу проводять відповідно до інструкції виробника. Регулярно проводять перевірки відповідно до режиму використання приладу і випробовуваних речовин.

Перевірка шкали довжин хвиль (за винятком приладів з фільтром). Шкалу хвильових чисел перевіряють, як правило, в області від близько 780 і до близько 2500 нм (від близько 12 800 до близько 4000 $см^{-1}$) або в призначеному для аналізу спектральному діапазоні з використанням одного або більш підхожих стандартів хвильових чисел, що мають характеристичні максимуми і мінімуми в інтервалі використовуваних довжин хвиль. Підхожими референтними матеріалами, наприклад, є хлористий метилен або суміш оксидів рідкісноземельних металів. Записують спектр із таким самим спектральним розрізненням, як і при одержанні сертифікованого значення. Відзначають положення не менше як 3 піків, розташованих в межах використовуваного діапазону. Допустиме відхилення має становити ±1 нм при 1200 нм; ±1 нм – при 1600нм; ±1,5 нм – при 2000 нм (±8 $см^{-1}$ – при 8300 $см^{-1}$; ±4 $см^{-1}$ – при 6250 $см^{-1}$; ±4 $см^{-1}$ – при 5000 $см^{-1}$). Для кожного піка використовуваного референтного матеріалу застосовують відхилення найближчої з вище наведених довжин хвиль (хвильових чисел). Для приладів з фільтром калібрування шкали хвильових чисел може бути виконане з використанням вузької водно-парової лінії при 7299,86 $см^{-1}$ або вузької лінії сертифікованого матеріалу. Для оксидів рідкісноземельних металів випадків найбільш підхожим стандартом є NIST 1920 (a).

Запис у режимі пропускання. Для довжини оптичного шляху 1,0 мм може бути використаний дихлорметан. Дихлорметан дає виражені характеристичні смуги при 1155, 1366, 1417, 1690, 1838, 1894, 2068 і 2245 нм. Для калібрування використовують смуги при 1155, 1417, 1690 і 2245 нм. Також можуть бути використані інші підхожі стандарти.

Запис у режимі дифузійного відбиття. Може використовуватися суміш оксидів диспрозію, гольмію і ербію (у масовому співвідношенні 1:1:1) або інший сертифікований матеріал. Цей референтний матеріал дає характерис-

тичні піки при 1261, 1681 і 1935 нм. Якщо неможливе використання зовнішніх твердих стандартів і якщо запис у режимі дифузійного відбиття здійснюють безпосередньо в комірках або використовують волоконно-оптичні зонди, тоді використовують інтенсивно перемішану суспензію 1,2 г титану діоксиду у близько 4 мл дихлорметану безпосередньо в комірці або зонді. Спектр записують через 2 хв. Титану діоксид не поглинає в БІЧ-області. Спектр записують з максимальною номінальною інструментальною шириною смуги 10 нм при 2500 нм (16 $см^{-1}$ при 4000 $см^{-1}$). Відзначають положення не менш 3 піків, розподілених в межах використовуваного діапазону. Допустимі відхилення наведені в підрозділі «Перевірка шкали довжини хвиль». Для кожного піку використовуваного референтного матеріалу застосовують відхилення для найближчої довжини хвилі (хвильового числа) для кожного використовуваного піка.

Перевірка відтворюваності довжин хвиль (крім приладів з фільтром). Відтворюваність довжин хвиль перевіряють, використовуючи підхожі стандарти. Стандартне відхилення довжин хвиль стандарту має відповідати специфікаціям виробника приладу.

Перевірка фотометричної лінійності і стабільності відгуку. Перевірку фотометричної лінійності проводять з використанням набору стандартів пропускання або відбиття з відомими значеннями поглинання або відбиття, вираженими у відсотках. Для вимірів у режимі відбиття підхожими є полімерні стандарти з добавками вуглецю. Використовують не менше 4 стандартних зразків в інтервалі від 10 до 90 %, такі як 10, 20, 40 і 80 % з відповідними значеннями оптичної густини 1,0; 0,7; 0,4; і 0,1. Якщо систему використовують для аналізу зразків з оптичною густиною вище ніж 1,0; до набору стандартів додають 2 і/або 5 % стандарти. Будують залежність отриманих значень оптичних густин стандартів проти наданих їм значень оптичних густин і розраховують лінійну регресію. Припустимі відхилення складають 1,00±0,05 для кута нахилу і 0,00±0,05 для точки перетину з віссю ординат.

Завдяки різниці в експериментальних умовах спектри, записані при калібруванні стандартів відбиття в заводських умовах, можуть відрізнятися від спектрів тих самих стандартів, в експериментальних умовах, у яких вони згодом будуть використовуватися. Тому величини відбиття набору калібрувальних стандартів, виражені у відсотках, не можуть бути корисними в спробі здійснити «абсолютне» калібрування для даного приладу. Але поки хімічні або фізичні властивості стандартів залишаються незмінними, і використовується такий самий референтний фон, як при одержанні сертифікованих значень, послідовні виміри тих самих стандартів у тих самих умовах, включаючи точне встановлення зразка, надають інформацію про передбачувану стабільність фотометричного відклику. Відхилення ± 2 % є прийнятним для довгострокової стабільності; це необхідно тільки в тому разі, якщо спектри записують без попередньої обробки зразка.

Перевірка фотометричного шуму. Перевірку фотометричного шуму проводять, використовуючи підхожі стандарти відбиття, зокрема, відбиваючі білі керамічні плитки або відбиваючі термопластичні смоли (наприклад, політетрафторетилен). Відбиття стандарту сканують у підхожому діапазоні довжин

хвиль/хвильових чисел відповідно до рекомендацій виробника приладу і розраховують фотометричний шум як подвоєний максимум шуму. Значення має бути приблизно вдвічі більше за стандартне відхилення. Значення фотометричного шуму має узгоджуватися зі специфікацією до спектрофотометра.

Ідентифікація і спектральні характеристики (якісний аналіз)

Створення бібліотеки спектрів порівняння. Записують спектри відповідно кількості серій речовини, що були перевірені згідно встановлених специфікацій і які демонструють зміни, типові для випробовуваної речовини (обумовлені, наприклад, різними виробником, агрегатним станом, розміром частинок). Набір спектрів надає інформацію для ідентифікації і характеристики, щодо області подібності для цієї речовини і є описом цієї речовини в спектральній бібліотеці, використовуваної для її подальшої ідентифікації. Кількість речовин у бібліотеці залежить від конкретного застосування, але занадто великі бібліотеки можуть ускладнювати встановлення расходжень між різними речовинами і валідацію. Усі спектри у використовуваній бібліотеці повинні мати таку інформацію:

– спектральний діапазон і число експериментальних значень при обробці даних;

– методику виміру;

– дані попередньої обробки.

Якщо створюються підгрупи (бібліотеки), то вищезазначені критерії застосовуються незалежно до кожної групи. Колекція спектрів у бібліотеці може бути представлена різними способами відповідно до математичного методу, використовуваного для ідентифікації. Наприклад, у вигляді:

– всіх індивідуальних спектрів, що представляють дану речовину;

– середнього спектра кожної серії речовини;

– опису розходжень між спектрами речовини, якщо необхідно.

Необроблені електронні дані для створення спектральної бібліотеки мають бути архівовані.

Попередня обробка даних. У багатьох випадках, зокрема для спектрів, знятих у режимі відбиття, перед тим як розробити класифікацію або модель калібрування, можуть бути корисними різні методи попередньої математичної обробки спектрів. Метою такої обробки може бути, наприклад, зменшення коливань базової лінії, зменшення впливу відомих факторів, що заважають подальшому використанню математичних моделей або стисненню експериментальних даних перед використанням. Типови методами є корекція мультиплікативного розкиду (MSC), перетворення Кубелка-Мунка, способи стиснення спектральних даних, що можуть включати організацію багатовіконного режиму і зменшення шуму, а також чисельний розрахунок першої або другої похідної спектра. Більш високі похідні не рекомендуються. У деяких випадках спектри можуть бути також нормалізовані, наприклад, за максимумом поглинання, середньою величиною поглинання або інтегральною площею поглинання під спектром.

Усі математичні перетворення мають проводитися з обережністю, оскільки при цьому можуть бути введені заважаючі фактори або може бути втрачена іс-

тотна інформація (важлива для кваліфікації методик). Необхідне чітке розуміння алгоритму; і у всіх випадках логічне обґрунтування має документуватися.

Оцінка даних. Проводять пряме зіставлення спектрів досліджуваної речовини з індивідуальними або середніми спектрами порівняння всіх речовин бази даних на основі їх математичної кореляції або інших підхожих алгоритмів. Для класифікації може бути використаний набір відомих середніх спектрів порівняння і розходження навколо середнього із застосуванням алгоритму класифікації. Існують різні алгоритми, засновані: на аналізі основних компонентів (PCA) у комбінації з кластерним аналізом; SIMCA (програмувальне незалежне моделювання за допомогою аналогії класів); COMPAKE функціях, що використовує фільтри або IEO (нерівномірно розсіяний клас) і інші, використовувані в програмному забезпеченні приладів для спектрометрії в ближній області спектра, або в окремому програмному забезпеченні, яким забезпечені прилади. Має бути підтверджена надійність алгоритму, обраного для конкретного застосування. Наприклад, коефіцієнт кореляції, сума квадратів різниць або відстаней при використанні кластерного аналізу мають знаходитися в прийнятних межах.

3.1.3 Абсорбційна спектрофотометрія в інфрачервоній області

Інфрачервоні спектрофотометри застосовують для запису спектрів в області від 4000 до 670 $см^{-1}$ (від 2,5 до 15 мкм), а у деяких випадках до 200 $см^{-1}$ (до 50 мкм).

У спектрофотометрах з Фур'є-перетворюванням використовується поліхроматичне випромінювання і розраховується спектр у заданій області частот шляхом Фур'е-перетворювання вихідних даних. Також можуть бути використані спектрофотометри, забезпечені оптичною системою, здатною виділяти монохроматичне випромінювання у вимірюваній області. Зазвичай спектр подається як функція пропускання, тобто відношення інтенсивності випромінювання, що пройшло, до падаючого на зразок (3.1).

Підготування зразка.

Для запису пропускання або поглинання субстанцію готують за однією з таких методик.

Рідини. Рідини досліджують або у формі плівки між двома пластинками, прозорими для інфрачервоного випромінювання, або в кюветі з відповідною товщиною шару, також прозорою для інфрачервоного випромінювання.

Рідини або тверді речовини у розчині. Готують розчин випробовуваної субстанції у підхожому розчиннику. Вибирають концентрацію речовини і товщину шару кювети, які дозволяють одержати задовільний спектр. Зазвичай добрі результати одержують при концентраціях від 10 до 100 г/л товщини шару від 0,5 до 0,1 мм. Поглинання розчинника компенсують шляхом поміщення у канал порівняння аналогічної кювети, яка містить вибраний розчинник.

Тверді речовини. Тверді речовини досліджують диспергованими у підхожій рідині у вигляді суспензії або у твердому стані (диски з галогенідів лужних металів). Іноді формують плавку з розплавленої маси між двома пластинами, прозорими для інфрачервоного випромінювання.

Суспензія. Невелику кількість речовини, призначеної для випробування, розтирають із мінімальною кількістю вазелінового масла або іншої підхожої рідини; зазвичай від 5 до 10 мг субстанції достатньо для одержання придатної суспензії. Одержану суспензію стискують між двома пластинками, прозорими для інфрачервоного випромінювання.

Диски. Від 1 до 2 мг речовини, призначеної для випробування, розтирають з 300-400 мг, якщо немає інших зазначень, ретельно здрібненого калію броміду або калію хлориду. Зазвичай цих кількостей достатньо для одержання диска діаметром 13 мм і спектра відповідної інтенсивності. Суміш ретельно перетирають, домагаючись необхідної однорідності, і пресують при тиску близько 800 МПа у вакуумі. Причиною утворення неякісних дисків можуть бути такі фактори, як недостатнє або надмірне розтирання, вологість або інші домішки у дисперсійному середовищі недостатнє здрібнення часток.

Диск не придатний для випробування, якщо він при візуальному огляді неоднорідний на прозорість або якщо пропускання при 2000 $см^{-1}$ (5 мкм) становить менше 75 % без компенсації при відсутності специфічної смуги поглинання речовини.

Гази. Гази досліджують у кюветі, прозорій для інфрачервоного випромінювання з довжиною оптичного шляху близько 100 мм. Кювету відкачують і заповнюють через кран або за допомогою голчатого клапана через газову лінію між кюветою і контейнером з субстанцією, призначеною для випробування.

Якщо необхідно, доводять тиск у кюветі до атмосферного, використовуючи газ, прозорий для інфрачервоного випромінювання (наприклад, азот або аргон). Заважаючий вплив поглинання води, вуглецю діоксиду або інших атмосферних газів виключають шляхом вміщення у канал порівняння ідентичної кювети, яка, або вакуумована, або заповнена газом, прозорим для інфрачервоного випромінювання.

Запис багаторазового відбиття

Речовину готують за однією з таких методик.

а) Речовину розчиняють у підхожому розчиннику за умов, описаних в окремій статті. Розчин випаровують на пластинці талію бромід-йодиду або на інший придатній пластинці;

в) Речовину поміщають на пластинку талію бромид-йодиду або на іншу підхожу пластинку таким чином, щоб одержати гомогенний контакт.

Ідентифікація з використанням стандартних зразків

Зразки випробовуваної субстанції і стандартної речовини готують за однією і тією самою методикою і записують спектри в області від 4000 до 670 $см^{-1}$ (від 2,5 до 15 мкм) за одних і тих самих умов. Мінімуми пропускання (максимуми поглинання) у спектрах випробовуваної субстанції мають відповідати за положенням і відносною величиною таким у спектрі стандартного зразка.

Якщо спектри, одержані у твердому стані, показують відмінність у положенні мінімумів пропускання (максимумів поглинання), то зразок випробову-

ваної субстанції і стандартний зразок обробляють одним і тим самим засобом так, щоб вони кристалізувались або виходили в одній і тій самій формі, а потім знімають спектри.

Ідентифікація з використанням еталонних спектрів

Контроль розрізнювальної здатності. Записують спектр плівки полістирену завтовшки 0,04 мм. Різниця *x* (див. рис. 3.2) між від-сотком пропускання у максимумі пропускання A при 2870 $см^{-1}$ (3,48 мкм) і мінімумі пропускання B при 2851 $см^{-1}$ (3,51 мкм) має бути більше 18. Різниця *y* між відсотком пропускання у максимумі пропускання C при 1589 $см^{-1}$ (6,29 мкм) і мінімумі пропускання D при 1583 $см^{-1}$ (6,32 мкм) має бути більше 12.

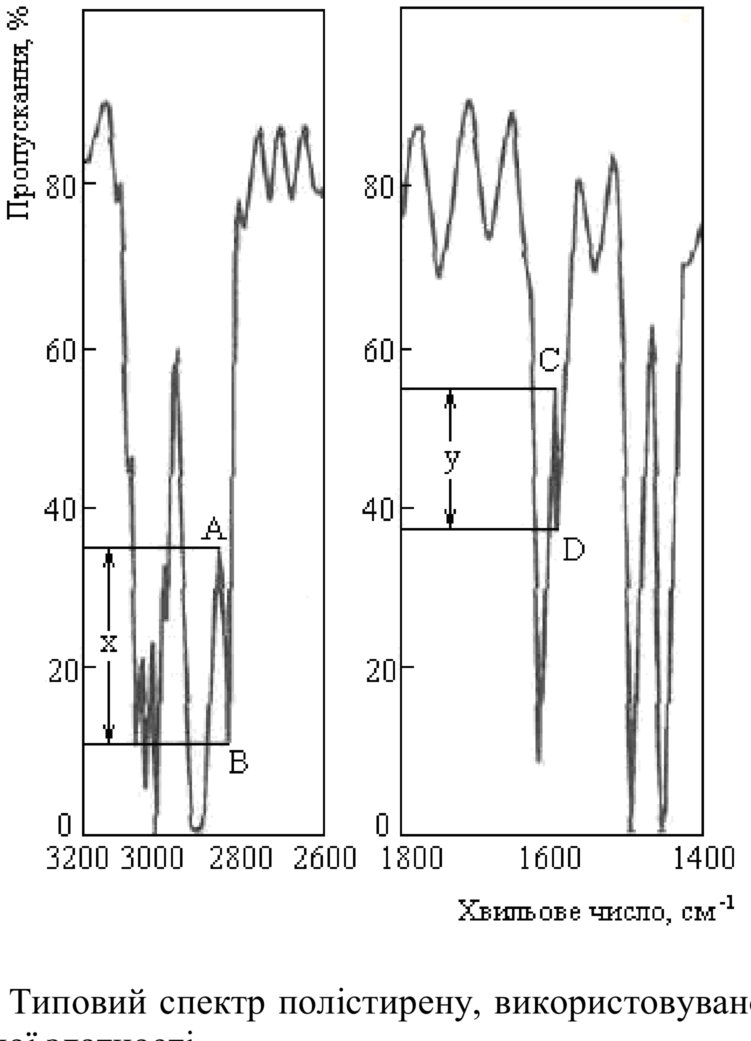


Рисунок 3.2 – Типовий спектр полістирену, використовуваного для перевірки розрізнювальної здатності

Перевірка шкали хвильових чисел. Шкала хвильових чисел може бути перевірена з використанням плівки полістирену, яка має мінімуми пропускання (максимуми поглинання) при хвильових числах ($см^{-1}$), наведених у табл. 3.4.

Методика. Субстанцію готують до випробування згідно з інструкцією, доданою до еталонного спектра. Використовуючи умови, за яких проводилася перевірка розрізнювальної здатності, записують спектр випробовуваної рече-

вини і поверх нього смуги поглинання полістиренової плівки при 2849,5 $см^{-1}$ (3,51 мкм), 1601,2 $см^{-1}$ (6,25 мкм) і 1028,3 $см^{-1}$ (9,72 мкм). Порівнюють два спектри (еталонний і спектр випробовуваної речовини) і смуги поглинання плівки полістирену, зазначені вище. Положення значущих смуг у спектрі випробовуваної речовини і еталонному спектрі мають відповідати в межах 0,5 % від шкали хвильових чисел. Відносна величина смуг обох спектрів має узгоджуватися між собою.

Таблиця 3.4 – Мінімуми пропускання (допустимі межі) плівки полістирену

3060,0 (± 1,5) $см^{-1}$
2849,5 (± 1,5) $см^{-1}$
1942,9 (± 1,5) $см^{-1}$
1601,2 (± 1,0) $см^{-1}$
1583,0 (± 1,0) $см^{-1}$
1154,5 (± 1,0) $см^{-1}$
1028,3 (± 1,0) $см^{-1}$

Домішки у газах

Для аналізу домішок використовують кювету, прозору для інфрачервоного випромінювання і таку, що має відповідну довжину оптичного шляху (наприклад, від 1 до 20 м). Кювету заповнюють так, як зазначено у розділі "Гази". Для визначення і кількісної оцінки домішок використовують методики, зазначені в окремих статтях.

Спектрофотометрію в ІЧ-області спектру зазвичай використовують для ідентифікації, а також для контролю домішок у речовині.

Кожний інфрачервоний спектр характеризується серією смуг поглинання, максимуми яких визначаються хвильовим числом V або довжиною хвилі λ і інтенсивністю максимумів поглинання. Хвильове число ν, $см^{-1}$, визначається із співвідношення

$$\nu = \frac{10^4}{\lambda}, \tag{3.29}$$

де λ – довжина хвилі, мкм.

Ідентифікація з використанням еталонних спектрів

Перевірка шкали хвильових чисел. Для перевірки шкали хвильових чисел можуть використовуватися методики, наведені в інструкції до приладу.

3.2 Хроматографічні методи аналізу

3.2.1 Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) являє собою метод розділення, в якому використовується нерухома фаза, що складається з придатного матеріалу, нанесеного у вигляді стандартизованого тонкого шару і зафіксованого на основі (пластинці або пластині) із скла, металу або пластмаси. Перед хроматографуванням розчини речовин, що аналізуються, наносять на пластинку. Розділення засноване на процесах адсорбції, розподілу, йонного обміну або на їх комбінації і здійснюється за допомогою переміщення в тонкому шарі (нерухомій фазі) досліджуваних речовин, розчинених у розчиннику або у відповідній суміші розчинників (рухомій фазі).

Обладнання

Пластинки. Хроматографування проводять з використанням пластинок.

Попередня підготовка пластинок. У деяких випадках може знадобитися промивання пластинок перед хроматографуванням, яке може бути виконане за допомогою попереднього елюювання чистих пластинок у підхожому розчиннику. Пластинки можуть бути також імпрегновані (просочені) за допомогою таких процедур, як елюювання, занурення або обприскування. Перед використанням пластинки активують, якщо необхідно, за допомогою нагрівання в термостаті за температури 120 °C протягом 20 хв.

Хроматографічна камера являє собою ємність із щільно припасованою кришкою і з плоским дном або дном з двома жолобами з інертного прозорого матеріалу, відповідними за розміром використовуваним пластинкам. Для горизонтального елюювання хроматографічна камера має жолоб для рухомої фази і додатково містить пристрій для подачі рухомої фази до нерухомої фази.

Мікропіпетки, мікрошприци, калібровані капіляри або інші пристрої, підхожі для нанесення розчинів.

Пристрій для виявлення або гасіння флуоресценції.

Проявні пристрої або реактиви. Підхожі пристрої, які використовуються для перенесення реактивів на пластинку шляхом обприскування, оброблення парою або занурення, що забезпечують, якщо необхідно, нагрівання для виявлення розділених речовин.

Документування. Для документування виявлених хроматограм можуть бути використані, наприклад, фотографічні знімки або комп'ютерні файли.

Методика

Нанесення зразка. Наносять зазначений об'єм на лінію, паралельну нижньому краю, на відповідній відстані від нижнього краю і від сторін пластинки; допускають відстань мінімум 10 мм (5 мм для високоефективних пластинок) між центрами округлих плям і 5 мм (2 мм для високоефективних пластинок) між сторонами смуг. Розчини наносять якомога меншими порціями, одержуючи

круглі плями від 2 до 5 мм у діаметрі (від 1 до 2 мм для високоефективних пластинок) або смуги завдовжки від 10 до 20 мм (від 5 до 10 мм для високоефективних пластинок) і завширшки від 1 до 2 мм.

В окремій статті, якщо допускається можливість використання як звичайних, так і високоефективних пластинок, експериментальні умови для високоефективних пластинок зазначають в дужках після зазначення таких для звичайних пластинок.

Вертикальне елюювання. Стінки хроматографічної камери вистилають фільтрувальним папером. Рухому фазу наливають у камеру в кількості, достатній для того, щоб після змочування фільтрувального паперу покрити дно камери шаром рідини, необхідним для хроматографування. Для насичення хроматографічну камеру з рухомою фазою закривають кришкою і витримують протягом 1 год за температури від 20 до 25 °С.

Якщо немає інших зазначень, хроматографічне розділення проводять у насиченій камері. Певні об'єми розчинників наносять, як зазначено вище.

Після випаровування розчинників з нанесених проб пластинку поміщають у хроматографічну камеру якомога більш вертикально, стежачи за тим, щоб плями або смуги знаходилися вище поверхні рухомої фази. Камеру закривають, залишають її за температури від 20 до 25 °С у захищеному від прямих сонячних променів місці. Пластинку виймають після того, як рухома фаза пройде визначену відстань, вимірювану між точками нанесення зразків і фронтом розчинника. Пластинку висушують і виявляють плями відповідним способом.

У разі двовимірної хроматографії після першого хроматографування пластинку висушують і виконують друге хроматографування у напрямку, перпендикулярному до першого.

Горизонтальне елюювання. Об'єми розчинів випробовуваних речовин, наносять як описано вище. Після випаровування розчинників з нанесених проб у жолоб хроматографічної камери вводять за допомогою шприца або піпетки достатню кількість рухомої фази, поміщають пластинку горизонтально в хроматографічну камеру і приєднують пристрій для подачі рухомої фази у відповідності з інструкцією виробника. Пластинку елююють, починаючи одночасно з двох кінців. Камеру закривають і проводять хроматографування за температури від 20 до 25 °С. Після того, як рухома фаза пройде певну відстань, пластинку виймають, висушують і проявляють плями підходящим способом.

У разі двовимірної хроматографії після першого хроматографування пластинку сушать і виконують друге хроматографування у напрямку, перпендикулярному до першого.

Візуальна оцінка

Ідентифікація. Основну пляму на хроматограмі, одержаній для випробовуваного розчину, порівнюють візуально з відповідною плямою на хроматограмі, одержаній для розчину стандартного зразка (розчину порівняння), порівнюючи забарвлення (колір флуоресценції), розмір і коефіцієнт утримування (R_f) обох плям.

Коефіцієнт утримування (*Rf*) (або коефіцієнт затримки (R_F)) визначають як відношення відстані від точки нанесення проби до центру плями після хроматографування до відстані, пройденої фронтом розчинника від точки нанесення.

Випробування на супровідні домішки. Додаткову пляму (плями) на хроматограмі, одержаній для випробовуваного розчину, порівнюють візуально з відповідною плямою (плямами) на хроматограмі, одержаній для розчину порівняння. Як стандартний зразок для приготування розчину порівняння використовують як саму домішку (домішки), так і різні розведення випробовуваного розчину.

Перевірка чутливості. Чутливість вважається задовільною, якщо пляма або смуга чітко виявляються на хроматограмі, одержаній з найбільш розведеним розчином порівняння.

Кількісні вимірювання

У тому разі, коли речовини, розділювані методом тонкошарової хроматографії, поглинають або флуоресціюють в ультрафіолетовому або видимому світлі, їх можна кількісно визначити безпосередньо на пластинці, використовуючи відповідне обладнання. Для цього вимірюють відбиття або пропускання падаючого світла, пересуваючи пластинку або вимірюючий пристрій. Аналогічно, використовуючи відповідне оптичне обладнання, можна вимірювати флуоресценцію. Речовини, які містять радіонукліди, можуть бути кількісно визначені трьома способами:

– безпосередньо на пластинці – пересуванням пластинки уздовж придатного лічильника радіоактивності або лічильника радіоактивності уздовж пластини;

– розрізанням пластинки на смуги і вимірюванням радіоактивності на кожній смузі, використовуючи відповідний лічильник радіоактивності;

– зіскрібанням нерухомої фази, розчиненням її у відповідному сцинтиляційному коктейлі і вимірюванням радіоактивності з використанням рідинного сцинтиляційного лічильника.

Обладнання. Обладнання для вимірювань безпосередньо на пластинці включає в себе:

– пристрій для прямого нанесення у певному місці пластинки необхідної кількості речовини;

– механічний пристрій для пересування пластинки або вимірювального пристрою вздовж осей Х або У;

– самописець та інтегратор або комп'ютер;

– ***для речовин, поглинаючих або флуоресціюючих в ультрафіолетовому або видимому світлі****:* для вимірювання відбиття або пропускання використовуються фотометр з джерелом світла, оптичним пристроєм, що генерує монохроматичне світло, і фотокомірку відповідної чутливості; у тому разі, коли вимірюється флуоресценція, потрібний додатково монохроматичний фільтр для вибору відповідної спектральної області випромінюваного світла;

– для речовин, що містять радіонукліди*:* підхожий лічильник радіоактивності; для нього необхідно перевірити лінійність діапазону вимірювання.

Методика. Готують визначеним способом розчин аналізованої речовини (випробовуваний розчин) і, якщо необхідно, розчини стандартних зразків аналізованих речовин у тому самому розчиннику (розчини порівняння). Наносять однаковий об'єм кожного розчину на пластинку і хроматографують.

Для речовин, поглинаючих або флуоресціюючих в ультрафіолетовому або видимому світлі. Готують і наносять не менше трьох розчинів порівняння, концентрації яких охоплюють очікуване значення концентрації у випробовуваному розчині (близько 80, 100 і 120 % від цієї концентрації). Обприскують, якщо необхідно, зазначеним реактивом і реєструють відбиття, пропускання або флуоресценцію на хроматограмах, одержаних для випробовуваного розчину і розчинів порівняння. За одержаними даними розраховують кількість речовини у випробовуваному розчині.

Для речовин, що містять радіонукліди. Готують і наносять випробовуваний розчин, що містить близько 100 % очікуваного значення концентрації. Вимірюють радіоактивність як функцію довжини шляху і записують радіоактивність кожного одержаного піка у відсотках від сумарної радіоактивності.

Критерії оцінки придатності хроматографічної системи зазначені в розділі «Методи хроматографічного розділення» (3.2.7). У даному розділі також зазначений діапазон варіювання параметрів хроматографічної системи для відповідності критеріям придатності хроматографічної системи.

Обладнання

Пластинки. Допускається використання пластинок, виготовлених у промислових умовах, якщо вони відповідають вимогам.

Випробування, що рекомендується. Збіжність величин R_f. Випробування проводять не менше як на трьох пластинках випробовуваної партії. Для цього використовують методику перевірки хроматографічної розділювальної здатності.

ТШХ пластинка із шаром силікагелю – це підкладка зі скла, металу або пластика, покрита шаром силікагелю з підхожею товщиною і розміром часток (зазвичай від 2 до 10 мкм для пластин із дрібним розміром часток (Високоефективна тонкошарова хроматографія (ВЕТШХ) і від 5 до 40 мкм для звичайних ТШХ пластин). Якщо необхідно, розмір часток зазначають після назви сорбенту у випробуваннях, де він використовується.

Сорбент може містити зв'язуючу органічну речовину.

Хроматографічна розділювальна здатність. На пластинку наносять необхідний об'єм розчину для визначення придатності ТШХ пластинок (10 мкл для звичайної пластинки й від 1 до 2 мкл для пластинки із дрібним розміром часток). Хроматографують у системі розчинників метанол-толуен (20:80). Коли фронт розчинників пройде дві третини довжини пластинки, вона вважається придатною, якщо на ній видно чотири чітко розділені плями:

пляма бромкрезолового зеленого з R_f більше 0,15;

пляма метилового оранжевого з R_f межах від 0,1 до 0,25;

пляма метилового червоного з R_f у межах від 0,35 до 0,55;

пляма судану червоного G з R_f межах від 0,75 до 0,98.

Розчин для визначення придатності ТШХ пластинок.

Змішують по 1,0 мл розчину 0,5 г/л судану червоного G у толуені, свіжоприготованого розчину 0,5 г/л метилового оранжевого в етанолі, розчину 0,5 г/л бромкрезолового зеленого в ацетоні, розчину 0,25 г/л метилового червоного в ацетоні доводять об'єм одержаного розчину ацетоном до 10,0 мл.

На лінію старту кожної пластинки наносять по 5 плям ***розчину для визначення придатності ТШХ пластинок***, хроматографують і розраховують величини R_f барвників для кожного нанесення. У межах кожної пластинки найбільша різниця величин R_f між різними нанесеннями для кожного барвника не має перевищувати 0,02. В іншому разі, такі пластинки не рекомендується використовувати для аналізу.

Візуальна оцінка

Випробування на супровідні домішки. При контролі домішок зазвичай використовують порівняння плям домішок, що регламентуються, на хроматограмах випробовуваного розчину і розчинів порівняння. Типова регламентація вмісту домішки виглядає в цьому випадку таким чином.

Контроль загального вмісту домішок. У тих випадках, коли немає підстав вважати якісь домішки особливо токсичними, часто не так важливо знати їх справжній вміст. Важливо знати, що цей вміст не перевершує певний рівень. У таких випадках використовують метод внутрішньої нормалізації – як розчини порівняння зазвичай використовують розчини самої випробовуваної речовини різної концентрації, а вміст домішок знаходять у перерахунку на цю речовину.

У залежності від кількості різних розчинів субстанції, що наносять на хроматограму у вигляді розчинів порівняння, контроль загального вмісту домішок може бути однорівневим, дворівневим і трирівневим,

Типова регламентація вмісту домішки в однорівневому варіанті виглядає таким чином:

«На хроматограмі випробовуваного розчину будь-яка пляма, крім основної плями, немає перевищувати за розміром та інтенсивністю поглинання або забарвлення пляму на хроматограмі розчину порівняння (не більше... %)».

Типова регламентація вмісту домішки у дворівневому варіанті виглядає таким чином:

«На хроматограмі випробовуваного розчину будь-яка пляма, крім основної плями, не має перевищувати за розміром та інтенсивністю поглинання або забарвлення основну пляму на хроматограмі розчину порівняння I (не більше...%), і тільки одна пляма може бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину порівняння 2 (не більше...%)».

Типова регламентація вмісту домішки у трирівневому варіанті виглядає таким чином:

«На хроматограмі випробовуваного розчину будь-яка пляма, крім основної плями, не має перевищувати за розміром та інтенсивністю поглинання або забарвлення пляму на хроматограмі розчину порівняння 1 (не більше... %); і тільки одна пляма може бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину

порівняння 2 (не більше ...%), і не більше... плям можуть бути інтенсивнішими за пляму на хроматограмі розчину порівняння 3».

У дво- і трирівневому варіантах можлива регламентація і загальної суми домішок.

3.2.2 Хроматографія на папері

Висхідна хроматографія на папері

Обладнання. Обладнання складається з відповідної за розміром використовуваному хроматографічному паперу скляної камери зі щільно припасованою кришкою. Камера у верхній частині має бути споряджена пристроєм для закріплення хроматографічного паперу, за допомогою якого його можна опускати, не відкриваючи камери. На дні камери розташована ємність (човник) для рухомої фази, у яку може бути занурений нижній край паперу Хроматографічний папір являє собою відповідний фільтрувальний папір, розрізаний на смужки достатньої довжини і завширшки не менше 2,5 см; папір має бути розрізаний так, щоб рухома фаза рухалася уздовж напряму волокон паперу.

Методика. Зазначену в окремій статті рухому фазу поміщають у човник у кількості, достатній для утворення шару завглибшки 2,5 см. Якщо зазначено в окремій статті, між стінками камери та човника поміщають хроматографічний папір. Для насичення камеру закривають кришкою і витримують зазвичай протягом 24 год при температурі від 20 до 25 °C. Підтримують таку температуру камери протягом всього випробування.

На відстані 3 см від одного краю по всій ширині смужки паперу олівцем наносять тонку горизонтальну лінію. Зазначений в окремій статті об'єм розчину наносять на одержану лінію за допомогою мікропіпетки. Якщо увесь зазначений об'єм розчину утворить пляму діаметром більше 10 мм, розчин наносять невеликими порціями, даючи кожній із них висохнути перед нанесенням наступної. Якщо на одній смужці паперу має бути одержана більше як одна хроматограма, розчини наносять уздовж лінії так, щоб відстань між точками нанесення окремих проб була не менше 3 см.

Папір поміщають у камеру, закривають камеру кришкою і витримують протягом 1,5 год. Папір опускають у рухому фазу і проводять елюювання протягом зазначеного часу або на зазначену відстань, яку має пройти рухома фаза. Протягом усього процесу елюювання папір захищають від дії прямих сонячних променів. Смужку паперу виймають із камери і сушать на повітрі.

Низхідна хроматографія на папері

Обладнання. Обладнання складається з відповідної за розміром використовуваному хроматографічному паперу скляної камери зі щільно прилягаючою кришкою. У центрі кришки має бути отвір із діаметром близько 1,5 см, закритий важкою скляною пластиною або пробкою. У верхній частині камери розташований човник для рухомої фази, споряджений пристроєм для закріплення хроматографічного паперу. Із кожного боку човника паралельно йому і трохи вище

його верхнього краю розташовані два напрямних скляних стрижні, які підтримують папір у такому положенні, щоб він не торкався стінок камери. Хроматографічний папір являє собою відповідний фільтрувальний папір, розрізаний на смужки достатньої довжини і завширшки не менше 2,5 см і не більше за довжину кювети; папір має бути розрізаний таким чином, щоб рухома фаза рухалася уздовж напряму волокон паперу.

Методика. Рухому фазу поміщають на дно камери в кількості, достатній для утворення шару завглибшки 2,5 см. Для насичення камеру закривають кришкою і витримують зазвичай протягом 24 год при температурі від 20 до 25 °С.

Підтримують таку температуру камери протягом, ведення всього випробування.

По всій ширині смужки паперу олівцем наносять тонку горизонтальну лінію від закріпленого в човнику краю на такій відстані, щоб лінія була розташована паралельно напрямним скляним стрижням і декількома сантиметрами нижче їх. Зазначений об'єм розчину наносять на одержану лінію за допомогою мікропіпетки. Якщо увесь зазначений об'єм розчину утворить пляму діаметром більше 10 мм, розчин наносять невеликими порціями, даючи кожній з них висохнути перед нанесенням наступної. Якщо на одній смужці паперу має бути одержана більше як одна хроматограма, розчини наносять уздовж лінії так щоб відстань між точками нанесення окремих проб була не менше 3 см.

Папір поміщають у камеру, закривають камеру кришкою і витримують зазвичай протягом 1,5 год. Через отвір у кришці в кювету поміщають достатню кількість рухомої фази і проводять елюювання протягом зазначеного часу або на зазначену відстань, яку має пройти рухома фаза. Протягом усього процесу елюювання папір захищають від дії прямих сонячних променів.

Хроматографія на папері являє собою хроматографічний метод розділення, при якому рухома рідка фаза переміщається по капілярах і поверхні нерухомі фази, якою є фільтрувальний папір або речовини, попередньо нанесені на його волокна.

Обладнання. У необхідних випадках допускається використання хроматографічних камер інших типів.

Як нерухому фазу використовують хроматографічний папір підхожої густини кваліфікації "Для хроматографії" або аналогічної кваліфікації.

Методика. Після того, як рухома фаза пройде необхідну відстань, папір виймають, відзначають олівцем кінцеве положення фронту рухомої фази, сушать і проявляють плями зазначеним способом.

Візуальну оцінку, кількісні виміри, перевірку придатності хроматографічної системи, способи оцінки вмісту домішок, контроль специфічних домішок, контроль загального вмісту домішок проводять у відповідності до розділу 3.2.1 "Тонкошарова хроматографія".

3.2.3 Ексклюзивна хроматографія

Ексклюзивна хроматографія являє собою хроматографічний метод, у якому процес розподілу молекул у розчині відбувається відповідно до їх розмірів. У разі використання органічної рухомої фази метод називають гель-проникаючою хроматографією, а у разі використання водної рухомої фази – гель-фільтраційною хроматографією. Проба вводиться в колонку, заповнену гелем або пористими частками наповнювача, і переноситься рухомою фазою через колонку. Розподіл за розмірами відбувається за рахунок багаторазових обмінів молекул розчиненої речовини між розчинником рухомої фази і цим самим розчинником (нерухома фаза) у порах матеріалу, яким заповнена колонка. Діапазон розмірів розділюваних молекул визначається діапазоном розмірів пор наповнювача.

Досить маленькі молекули, здатні проникати в усі пори матеріалу стовпчика, елюються в повному об'ємі колонки (V_t – повний проникаючий об'єм або межа ексклюзії). Молекули з розмірами, що перевищують розмір усіх пор матеріалу колонки, мігрують лише крізь простір між частками наповнювача, не стримувані ним, й елюються у вільному об'ємі колонки (V_0 – об'єм ексклюзії або мертвий об'єм). Розподіл молекул за розмірами відбувається між вільним об'ємом і повним об'ємом колонки; найбільш ефективний розподіл відбувається в перших двох третинах даного діапазону.

Обладнання. Специфічною частиною обладнання є хроматографічна колонка підхожих розмірів, заповнена матеріалом, що забезпечує розподіл молекул за розмірами у потрібному діапазоні. Якщо необхідно, колонку термостатують. Через колонку з постійною швидкістю пропускають елюент. До одного кінця колонки зазвичай приєднують пристрій введення проби, наприклад, інжектор із припиненням потоку, шприцевий інжектор із мембраною для введення проби без припинення потоку або петльовий інжектор із клапаном, що перемикає потік. До цього кінця колонки також може бути приєднаний відповідний насос для подачі елюенту з контрольованою швидкістю. Проба може також наноситися безпосередньо на суху поверхню матеріалу колонки або, якщо густина проби перевищує густину елюенту, проба може нашаровуватися на поверхню матеріалу колонки під елюент. Інший кінець колонки зазвичай приєднують до відповідного детектора із пристроєм, що реєструє і забезпечує контроль відносних концентрацій розподілюваних компонентів проби. Зазвичай використовують фотометричні, рефрактометричні або люмінісцентні детектори. Якщо необхідно, може бути приєднаний автоматичний колектор фракцій.

Як наповнювач може використовуватися або м'який матеріал, такий як набряклий гель, або жорсткий, такий як пористе скло, силікагель або підхожий для даного розчинника поперечнозшитий органічний полімер. При використанні жорстких матеріалів зазвичай застосовують примусову подачу рухомої фази під тиском, що прискорює розподіл. Рухому фазу вибирають виходячи з природи проби, наповнювача і методу детектування.

Якщо необхідно, окремо наводиться методика перевірки придатності системи. Ефективність колонки оцінюють числом теоретичних тарілок *n*, яке обчислюють за формулою

$$n = 5{,}54\left(\frac{V_{\mathrm{r}}}{b_{0,5}}\right)^2, \tag{3.30}$$

де V_{r} – об'єм утримування в максимумі піка;

$b_{0,5}$ – ширина піка на половині висоти, виражена в тих самих одиницях, що й об'єм утримування.

Визначення коефіцієнта розподілу K_{D}

Характеристики елююванняя розподілених компонентів для певної колонки можуть бути виражені як коефіцієнт розподілу K_{D}

$$K_{\mathrm{D}} = \frac{V_{\mathrm{r}} - V_0}{V_{\mathrm{t}} - V_0}, \tag{3.31}$$

де V_{r} – об'єм утримування компонента, для якого розраховують K_{D};

V_0 –об'єм утримування неутримуваного компонента;

V_{t} – об'єм утримування компонента, що проникає в усі пори.

Об'єм утримування вимірюють від моменту введення проби до елюювання максимуму піка.

Визначення відносного компонентного складу сумішей

Якщо можливо, записують хроматограму, одержану в процесі розподілу, і вимірюють площі відповідних піків. Якщо чутливість однакова для всіх компонентів проби (наприклад, вони мають однакове питоме оптичне поглинання), відносний вміст кожного компонента обчислюють як відношення площі піка відповідного компонента до суми площ піків усіх компонентів. Якщо для різних компонентів проби чутливість різна, вміст кожного компонента розраховують за допомогою калібрувальних кривих, одержаних із використанням відповідних стандартних речовин для калібрування.

Визначення молекулярних мас

Ексклюзивна хроматографія може бути використана для визначення молекулярних мас речовин шляхом порівняння з відповідними стандартними речовинами для калібрування.

Для стандартних речовин молекулярних мас будують графік залежності об'єму утримування від логарифма молекулярних мас.

Графік, побудований у межах, обмежуваних значеннями об'єму ексклюзії та загального проникаючого об'єму, зазвичай апроксимують до прямої лінії для даної колонки в даних експериментальних умовах. З цього графіка можуть бути одержані значення молекулярних мас. Використання методу калібрування для

молекулярно-масового розподілу дозволяє одержати вірогідні результати лише для окремих випадків систем високомолекулярна речовина/розчинник в описаних експериментальних умовах.

3.2.4 Газова хроматографія

Газова хроматографія (ГХ) являє собою метод хроматографічного розділення, заснований на різниці у розподілі частинок між двома фазами, що не змішуються, в якому рухомою фазою є газ-носій, що переміщається через нерухому фазу, поміщену в колонку. ГХ застосовують для речовин або їх похідних, що випаровуються при застосовуваних температурах.

Газова хроматографія заснована на механізмах адсорбції, масового розподілу, або розподілу за розмірами.

Обладнання

Обладнання складається з інжектора, хроматографічної колонки, поміщеної у термостат, детектора та системи реєстрації даних (або інтегруючого пристрою, або пристрою запису спектрів). Газ-носій проходить із заданою швидкістю через пристрій вводу проби, колонку, а потім через детектор.

Визначення проводять при сталій температурі або у відповідності із заданою температурною програмою.

Інжектори

Прямий ввід розчинів є звичайним способом вводу. Ввід може бути проведений безпосередньо в голову колонки з використанням шприца або ін'єкційного пневмоапарата, або через паруутворюючу камеру, яка може бути споряджена роздільником потоку.

Ввід парової фази може бути здійснений шляхом статичної або динамічної парофазної системи вводу.

Динамічна парофазна система вводу включає барботуючий пристрій (продувка і уловлювач), шляхом якого леткі речовини у розчині продуваються через абсорбуючу колонку, в якій підтримується невелика температура. Утримувані речовини потім десорбуються у рухому фазу при швидкому нагріванні абсорбуючої колонки.

Статична парофазна система включає нагріту термостатовану камеру для зразків, до якої поміщені закриті віали з твердими або рідкими зразками на фіксований період часу, що дозволяє летким компонентам зразка досягти стану рівноваги між негазовою та паровою фазами. Після встановлення рівноваги наперед задана кількість парової фази з віал вводиться в газовий хроматограф.

Нерухома фаза

Нерухомі фази поміщають в колонки, які можуть бути:

– капілярними колонками з плавленого кварцу, стінки яких покриті нерухомою фазою,

– колонками, заповненими інертними частинками, імпрегнованими нерухомою фазою,

– колонками, заповненими твердою нерухомою фазою.

Капілярні колонки мають внутрішній діаметр (d) від 0,1 до 0,53 мм і довжину від 5 до 60 м. Рідина або нерухома фаза, яка може бути хімічно зв'язаною з внутрішньою поверхнею, представляє собою плівку від 0,1 до 5,0 мкм завтовшки.

Набивні колонки, зроблені зі скла або металу, зазвичай мають довжину від 1 до 3 м і внутрішній діаметр від 2 до 4 мм. Нерухома фаза зазвичай представляє собою пористий полімер або твердий носій, імпрегнований рідкою фазою.

Носії для аналізу полярних сполук на колонках, набитих малоємкою, малополярною нерухомою фазою, повинні бути інертними для запобігання утворення хвостатих піків. Активність носіїв може бути зменшена їх сіланізуванням перед покриттям рідкою фазою. Часто використовують промиті кислотою, прожарені діатомітові землі. Доступними є матеріали з різним розміром частинок, серед яких найбільш використовувані матеріали з розміром частинок у діапазонах від 150 до 180 мкм і від 125 до 150 мкм.

Рухома фаза

Час утримування та ефективність піка залежать від швидкості потоку газу носія; час утримування прямо пропорційний довжині колонки, а коефіцієнт розподілу пропорційний квадратному кореню довжини колонки. Для набивних колонок швидкість потоку газу-носія зазвичай виражають у мілілітрах за хвилину за атмосферного тиску та кімнатної температури. Швидкість потоку вимірюють на виході детектора за допомогою каліброваного автоматичного пристрою або бульбашкової трубки, при робочій температурі колонки. Лінійна швидкість газу-носія через набивну колонку зворотно пропорційна квадратному кореню внутрішнього діаметра колонки для даного об'єму потоку. Швидкості потоку 60 мл/мин у колонці із внутрішнім діаметром 4 мм та 15 мл/мин у колонці з внутрішнім діаметром 2 мм, дають ідентичні швидкості і аналогічні часи утримування.

Зазвичай застосовують гелій або азот у якості газу-носія для набивних колонок, тоді як для капілярних колонок зазвичай використовують азот, гелій і водень.

Детектори

Зазвичай застосовують полуменево-йонізаційні детектори, але додатково можуть використовуватися детектори електронного захоплення, азотно-фосфорні, мас-спектрометричні, термо-кондуктометричні, ІЧ- спектрофотометричні з Фур'є перетворенням та інші, у залежності від мети аналізу.

Методика

Колонку, інжектор і детектор термостатують при температурі та швидкості потоку газу, до одержання стабільної базової лінії. Готують випробовуваний розчин і розчин(и) порівняння. Розчини не мають містити твердих частинок.

Критерії оцінки придатності хроматографічної системи зазначені у розділі 3.2.5 «Методи хроматографічного розділення». У даному розділі також зазначений діапазон варіювання параметрів хроматографічної системи для відповідності критеріям придатності цієї системи.

Парофазна газова хроматографія

Парофазна газова хроматографія є методом, найбільш придатним для розділення і визначення летких сполук, присутніх у твердих або рідких зразках. Метод заснований на аналізі парової фази, що перебуває у рівновазі з твердою або рідкою фазою.

Обладнання складається з газового хроматографа, оснащеного пристроєм для вводу парової фази, що знаходиться над випробовуваним зразком. Пристрій вводу може бути приєднаний до блока, що автоматично контролює і регулює тиск і температуру. При необхідності використовують пристрій для видалення розчинників.

Аналізовану пробу вводять у контейнер, оснащений придатною пробкою і клапанною системою, яка регулює проходження газу-носія. Контейнер поміщають у термостатовану камеру з температурою, що установлюється у відповідності до властивостей аналізованого зразка.

Пробу витримують при заданій температурі протягом часу, достатнього для встановлення рівноваги між твердою або рідкою фазою і паровою фазою.

У контейнер вводять газ-носій і після закінчення зазначеного часу відкривають клапан, щоб газ надходив у хроматографічну колонку, переносячи з собою компоненти, що перейшли в парову фазу.

Замість використання хроматографа, спеціально оснащеного пристроєм для вводу парової фази, можливе також використання герметичних шприців і хроматографа без зазначеного пристрою. У цьому випадку рівновага встановлюється в окремій камері, і парова фаза переноситься в колонку з дотриманням необхідних застережних заходів для запобігання будь-яких змін рівноважного складу.

Методика

Настроюють прилад для одержання необхідного сигналу, використовуючи підготовані зразки порівняння.

Метод прямого калібрування

В однакові контейнери нарізно поміщають аналізовану пробу і кожний із зразків порівняння, уникаючи контакту між пристроєм для вводу проб і зразками.

Контейнери герметично закривають і поміщають у термостатовану камеру. Після встановлення рівноваги парову фазу хроматографують у відповідних умовах.

Метод стандартних добавок

Рівні об’єми аналізованої проби поміщають в однакові контейнери. В усі контейнери, крім одного, додають зазначені кількості розчину порівняння, що містить відому концентрацію аналізованої речовини, для одержання ряду зразків з концентраціями цієї речовини, що рівномірно збільшуються.

Контейнери герметично закривають і поміщають у термостатовану камеру. Після встановлення рівноваги хроматографують парову фазу у визначених умовах.

Рівняння лінійної залежності розраховують методом найменших квадратів. За одержаним рівнянням визначають концентрацію аналізованої речовини у випробовуваній пробі.

Допускається визначення концентрації з використанням графічного методу. Для цього по осі ординат відкладають середні значення одержаних результатів, а по осі абсцис – концентрації стандартних добавок аналізованої речовини. Екстраполюють лінію, що проходить через одержані точки, до перетину з віссю абсцис. Відстань між цією точкою і початком координат являє собою концентрацію аналізованої речовини у випробовуваному розчині.

3.2.5 Рідинна хроматографія

Рідинна хроматографія (РХ) являє собою метод хроматографічного розділення, заснований на різниці у розподілі частинок між двома фазами, що не змішуються, в якому рухомою фазою є рідина, що переміщається через нерухому фазу, поміщену в колонку.

Рідинна хроматографія заснована на механізмах адсорбції, масового розподілу, йонного обміну або розподілу за розмірами молекул.

Обладнання

Обладнання зазвичай складається з системи подавання рухомої фази, інжектора, хроматографічної колонки (можуть бути використані пристрої, що контролюють температуру колонки), детектора і системи реєстрації даних (або інтегруючого пристрою, або самописця). Рухома фаза зазвичай подається під тиском з однієї або декількох ємностей і протікає через колонку із постійною швидкістю, а потім через детектор.

Пристрої для подавання рухомої фази

Пристрій необхідний для подавання рухомої фази з постійною швидкістю потоку. Коливання тиску при цьому зводиться до мінімуму, наприклад, шляхом пропускання розчинника, що є під тиском, через пристрій зменшення імпульсів. Трубопроводи та з'єднання здатні витримувати тиск, шо створюється в результаті роботи пристрою для подавання рухомої фази. Насоси можуть бути обладнані системою пристроїв для відведення бульбашок захопленого повітря.

Система, що контролюється мікропроцесором, здатна точно подавати рухому фазу постійного складу (ізократичне елюювання) або складу, що змінюється (градієнтне елюювання), у відповідності з певною програмою. При градієнтному елююванні є пристрій для подавання рухомої фази, що подає розчинник(и) із декількох ємкостей, при цьому змішування розчинників відбувається на стороні високого або низького тиску відносно насоса(ів).

Інжектори

Розчин випробовуваного зразка вводять у рухому фазу, що протікає, в/або близько верхньої частини колонки, використовуючи блок вводу проби, що може функціонувати за високого тиску. Використовують петльові дозатори або пристрої з регульованим об'ємом, які приводяться у дію вручну або за допомогою автосамплера. Ручне часткове наповнення петель може призвести до зниження точності вводу об'єму проби.

Нерухомі фази

Є багато різновидів нерухомих фаз, що застосовують у рідинній хроматографії, таких як:

– силікагель, окис алюмінію або пористий графіт, використовувані у нормально-фазовій хроматографії, у якій розподіл заснований на різниці в адсорбції і/або масовому розподілі;

– смоли або полімери з кислотними або основними групами, що використовуються в йонно-обмінній хроматографії, в якій розподіл заснований на конкуруванні між поділюваними йонами та йонами рухомої фази;

– пористі силікагелі та полімери, що використовуються в ексклюзивній хроматографії, в якій розподіл заснований на розходженнях у розмірах молекул, відповідних стеричній ексклюзії;

– безліч хімічно модифікованих носіїв, одержаних із полімерів, силікагелю або пористого графіту, використовуваних в обернено-фазовій хроматографії, в якій розподіл заснований на розподілі молекул між рухомою фазою та нерухомою фазою;

– спеціальні хімічно модифіковані нерухомі фази, наприклад, похідні целюлози або амілози, протеїнів або пептидів, циклодекстринів та ін., для розподілу енантіомерів (хиральна хроматографія).

Найчастіше розділення засноване на механізмах розподілу між хімічно модифікованими силікагелями, що використовуються як нерухома фаза, і полярними розчинниками, що використовуються як рухома фаза. Поверхня твердого носія, наприклад, силанольні групи силікагелю, взаємодіють із різними силановими реагентами, створюючи ковалентно-зв'язані силільні похідні, що охоплюють кількість, що варіює, активних ділянок поверхні твердого носія. Природа зв'язаних фаз є важливою характеристикою для визначення розділюючих властивостей хроматографічної системи.

Зазвичай застосовують зв'язані фази, зазначені нижче:

Октильна	Si-(СЩ$_7$-CH_3	C_8
Октадецильна	$Si-(CH_2)_{17}-CH_3$	C_{18}
Фенольна	$Si-(CH_2)_n-C_6H_5$	C_6H_5
Ціанопропільна	$Si-(CH_2)_3-CN$	CN
Амінопропільна	$Si-(CH_2)_3-NH_2$	NH_2
Діольна	$Si-(CH_2)_3-O-CH(OH)-CH_2-OH$	

Якщо немає інших зазначень виробника, оберненофазові колонки на основі силікагелю вважаються стійкими у рухомих фазах, що мають значення pH у діапазоні від 2,0 до 8,0. Колонки, наповнені пористим графітом або частинками полімерного матеріалу, такого як сополімер стирендивінілбензену, стійкі у більш широкому діапазоні pH.

У певних випадках застосовують нормально-фазову хроматографію з немодифікованими силікагелями, пористим графітом або полярними хімічно модифікованими силікагелями, наприклад, ціанопропільними або діольними, як нерухому фаза, із неполярною рухомою фазою.

Для розділення в аналітичних цілях частіше використовують стаціонарні фази з розміром частинок від 3 до 10 мкм. Частинки можуть бути сферичними або неправильної форми, різної пористості та з характерною площею поверхні. Ці параметри визначають хроматографічні властивості конкретних нерухомих фаз. Для обернених нерухомих фаз природа нерухомої фази, сту-

пінь зв'язування, виражена як вміст вуглецю, а також наявність «ендкепіювання» нерухомих фаз (тобто силанізації залишкових силанольних груп) є додатковими визначальними факторами. Якщо наявні залишкові силанольні групи, може виникати асиметрія піків, особливо для речовин з основними властивостями.

В аналітичній хроматографії використовують колонки, вироблені з нержавіючої сталі з довжиною і внутрішнім діаметром, що варіюють. Колонки з внутрішнім діаметром менше 2 мм часто відносять до мікроколонок. Температура рухомої фази та колонки має підтримуватися постійною протягом усього аналізу. У більшості випадків хроматографування проводять при кімнатній температурі, але можуть бути колонки, нагріті для підвищення ефективності. Рекомендується не нагрівати колонки вище 60 °С, так як можливо розкладання нерухомої фази або можливі зміни у складі рухомої фази.

Рухомі фази

Для нормально-фазової хроматографії, застосовують малополярні розчинники. Вміст води у рухомій фазі строго контролюється для одержання відтворюваного результату. В обернено-фазовій рідинній хроматографії застосовують водні рухомі фази, з/або без органічних модифікаторів.

Компоненти рухомої фази звичайно фільтрують, щоб видалити частинки більше 0,45 мкм. Багатокомпонентні рухомі фази готують змішуванням необхідних об'ємів (якщо не зазначено змішування мас) індивідуальних компонентів. Як альтернатива, розчинники можуть бути подані окремими насосами або одним насосом з дозуючим клапаном, за допомогою яких здійснюється змішування в необхідних пропорціях. Розчинники зазвичай дегазують перед подаванням, щоб уникнути утворення бульбашок газу в кюветі детектора, шляхом барботування гелієм, обробки ультразвуком або використовуючи мембранно-вакуумні модулі у режимі «on-line».

Розчинники для приготування рухомої фази зазвичай вільні від стабілізаторів і прозорі за довжини хвилі детектування, якщо використовується ультрафіолетовий детектор. Використовувані розчинники та інші компоненти мають бути відповідної якості. Коригування pH, якщо необхідно, здійснюється для водного компоненту рухомої фази, а не для суміші. При використанні буферних розчинів здійснюють відповідне промивання системи сумішшю води й органічного модифікатора рухомої фази (5 % об) для запобігання кристалізації солей після закінчення хроматографування.

Рухомі фази можуть містити інші компоненти, наприклад, протийони для йон-парної хроматографії або хиральні модифікатори для хроматографії, що використовує ахиральні нерухомі фази.

Детектори

В ультрафіолетовій і видимій областях спектра частіше застосовуються спектрофотометри, у тому числі діодно-матричні пристрої. Також можуть бути використані флуоресцентні спектрофотометри, диференціальні рефрактометри, електрохімічні детектори, мас-спектрометри, детектори, що розсіюють світло, детектори радіоактивності або інші спеціальні детектори.

Методика

Колонку врівноважують при зазначених складі та швидкості потоку рухомої фази при кімнатній температурі або при температурі, зазначеній в окремій методиці, до того моменту, коли буде одержана стабільна базова лінія. Готують випробовуваний розчин і розчин(и) порівняння, як зазначено в окремій методиці. Розчини не мають містити твердих частинок.

Критерії оцінки придатності хроматографічної системи зазначені у розділі 3.2.7 «Методи хроматографічного розділення». У даному розділі також зазначений діапазон варіювання параметрів хроматографічної системи для відповідності критеріям її придатності.

3.2.6 Надкритична хроматографія

Надкритична хроматографія (НХ) являє собою метод хроматографічного розділення, в якому рухомою фазою є флюїд-речовина у надкритичному або субкритичному стані. Нерухома фаза, яку поміщають у колонки, складається з тонко здрібнених твердих частинок, наприклад, силікагельабо пористий графіт. Хімічно модифікована нерухома фаза є такою самою, як і у рідинній хроматографії, а у випадку капілярних колонок, являє собою плівку рідини, рівномірно нанесену на стінки колонки. Надкритична хроматографія заснована на процесах адсорбції або розподілу.

Прилад

Прилад зазвичай складається із системи подачі рухомої фази, що охолоджується, пристрою вводу проби, хроматографічної колонки, яка знаходиться у термостатованій печі, детектора, регулятора тиску і системи реєстрації даних (або інтегруючого пристрою, або самописа).

Пристрої для подавання рухомої фази

Пристрій необхідний для подавання рухомої фази з постійною швидкістю потоку. Коливання тиску при цьому зводиться до мінімуму, наприклад, шляхом пропускання розчинника, що є під тиском, через пристрій зменшення імпульсів. Трубопроводи та з'єднання здатні витримувати тиск, що виникає в результаті роботи пристрою подачі рухомої фази.

Система, що контролюється мікропроцесором, здатна точно подавати рухому фазу при постійних умовах або умовах, що змінюються, у відповідності з певною програмою. При градієнтному елююванні є пристрій для подавання рухомої фази, що подає розчинник(и) із декількох ємностей, при цьому змішування розчинників відбувається на стороні високого або низького тиску відносно насоса(ів).

Інжектори

Введення проби може бути проведене безпосередньо у верхню частину колонки з використанням клапана.

Нерухома фаза

Нерухомі фази поміщають у колонки, описані в розділах «Газова хроматографія» (3.2.4) (капілярні колонки) і «Рідинна хроматографія» (3.2.5) (набивні

колонки). Максимальний внутрішній діаметр капілярної колонки дорівнює 100 мкм.

Рухома фаза

Як рухому фазу зазвичай застосовують діоксид вуглецю, у який може бути доданий полярний модифікатор, наприклад, метанол, 2-пропанол або ацетонітрил. Склад, тиск (густина), температура та швидкість потоку зазначеної рухомої фази можуть бути постійнии протягом усього часу проведення хроматографічної методики (ізократичне, ізотермічне елюювання, елюювання при постійній густині), або змінюватися у відповідності з певною програмою (градієнтне елюювання модифікатора, зміна тиску (густини), температури або швидкості потоку).

Детектори

Найчастіше використовуються УФ- і Вид-спектрофотометри, а також полуменево-йонізаційні детектори. Також можуть використовуватися детектори, що розсіюють світло, катарометри або інші спеціальні детектори.

Методика

Випробовуваний розчин і розчини порівняння готують, як зазначено в окремій методиці. Розчини не мають містити твердих частинок.

Критерії оцінки придатності хроматографічної системи зазначені у розділі «Методи хроматографічного розділення» (3.2.7). У даному розділі також зазначений діапазон варіювання параметрів хроматографічної системи для відповідності критеріям придатності хроматографічної системи.

Флюїд знаходиться у надкритичному стані, близькому до критичної точки, і має характеристики, проміжні між характеристиками газів і рідин. Критичні дані для ряду речовин, використовуваних як рухома фаза, зазначені у табл. 3.5.

Талиця 3.5 – Критичні дані для ряду речовин, використовуваних як рухома фаза

Флюїд	Температура T, °C	Тиск P, Па	Густина ρ, г/см^3
Карбону діоксид	31,3	7,39	0,468
Нітрогену діоксид	36,5	7,27	0,457
Аміак	132,5	11,40	0,235
Метанол	239,4	8,10	0,272
н-Бутан	152,0	3,80	0,228
Дифтордихлорметан	111,8	4,12	0,558
Діетиловий ефір	195,6	3,64	0,265

Висока густина надкритичних флюїдів сприяє високій розчинності у них більшості нелетких речовин. Розчинення аналізованого компонента в надкритичному флюїді відбувається в умовах, близьких до випаровування, але при значно більш низькій температурі. Тому парціальний тиск розчинених рече-

вин за певного тиску в надкритичному флюїді на декілька порядків більший, ніж у газах. У зв'язку з цим надкритична хроматографія застосовна для визначення нелетких високомолекулярних сполук або термічно нестійких речовин.

3.2.7 Методи хроматографічного розділення

Методи хроматографічного розділення – це багатостадійні методи розділення, в яких компоненти проби розподіляються між 2 фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома. Нерухома фаза може бути твердою речовиною або рідиною, яка нанесена на твердий носій або гель. Нерухома фаза може бути поміщена в колонку, нанесена у вигляді шару, плівки тощо. Рухома фаза може бути газом, рідиною або флюїдом (газом в надкритичному стані). Розділення може грунтуватися на процесах адсорбції, масового розподілу, йонного обміну, тощо, а також на відмінності у фізико-хімічних властивостях молекул, таких як розмір, маса, об'єм тощо.

Даний розділ включає визначення і розрахунки загальних параметрів, а також вимоги, які, як правило, застосовуються до перевірки придатності хроматографічної системи. Принципи розділення, обладнання і методики подані у відповідних розділах, які описують такі загальні методи:

– 3.2.1 тонкошарова хроматографія (3.2.1);
– 3.2.2 хроматографія на папері (3.2.2);
– 3.2.3 ексклюзивна хроматографія (3.2.3);
– 3.2.4 газова хроматографія (3.2.4);
– 3.2.5 рідинна хроматографія (3.2.5);
– 3.2.6 надкритична хроматографія (3.2.6).

Критерії прийнятності і критерії оцінки придатності системи встановлені з використанням параметрів, зазначених нижче.

При використанні певного обладнання, деякі характеристики, такі як відношення сигнал/шум, можуть розраховуватися за допомогою програмного забезпечення, і що постачається виробником обладнання. Користувач має забезпечити, щоб такі програмні методи розрахунку були сумісні з вимогами ДФУ, а якщо це не так, то внести необхідні корективи.

Хроматограма є графічним або іншим поданням сигналу детектора, вихідної концентрації або іншої кількісної характеристики, що використовується як міра вихідної концентрації, що виходить, залежно від часу або об'єму. Ідеальна хроматограма є послідовністю піків, які мають гауссову форму, на базовій лінії (рис. 3.3).

Ділянка хроматограми, відповідна сигналу детектора у момент елюювання з колонки окремого компонента або 2 і більше неподілених компонентів.

Пік може бути охарактеризований площею піка або висотою піка (h) і шириною піка на напіввисоті (w_h), або висотою піка (h) і шириною піка між точками перегину (w_i). Для піків, які мають гауссову форму (рис. 3.3), виконується співвідношення

$$w_h = 1{,}18 \cdot w_i \tag{3.32}$$

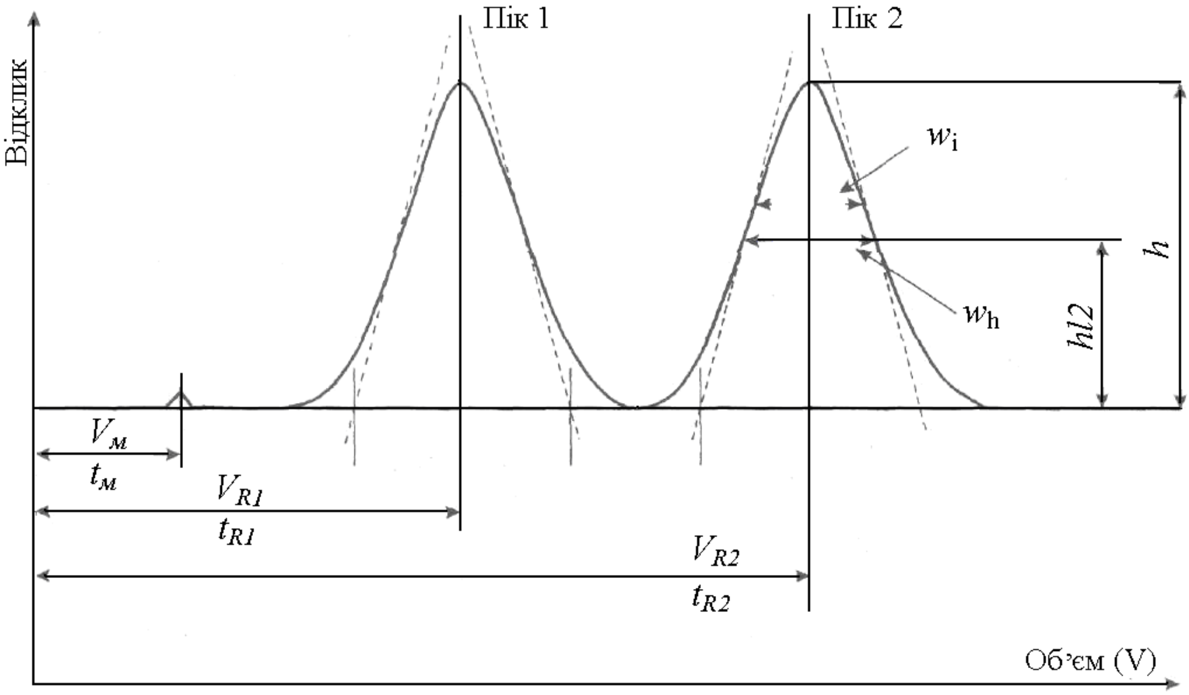


Рисунок 3.3 – Приклад ідеальної хроматограми

Час утримування (t_R)

Час, потрібний для елюювання компонента (рис. 3.3, шкала базової лінії у хвилинах).

Об'єм утримування (V_R)

Об'єм рухомої фази, потрібний для елюювання компонента. Об'єм утримування V_R, л, може бути розрахований за значеннями часу утримування і швидкості потоку (F) за рівнянням

$$V_R = t_R \cdot F \, , \tag{3.33}$$

де t_R – час утримування або відстань уздовж базової лінії від точки введення проби до перпендикуляра, опущеного з максимуму піка аналізованого компонента.

Мертвий час ($t_м$)

Час, потрібний для елюювання неутримуваного компонента (рис. 3.4, шкала базової лінії у хвилинах). В ексклюзивній хроматографії використовується символ t_0 (див. нижче).

Мертвий об'єм ($V_м$)

Об'єм рухомої фази, потрібний для елюювання неутримуваного компоненту; може бути розрахований за значеннями мертвого часу і швидкості потоку (F) за рівнянням

$$V_м = t_м \cdot F \tag{3.34}$$

В ексклюзивній хроматографії використовується символ V_0.

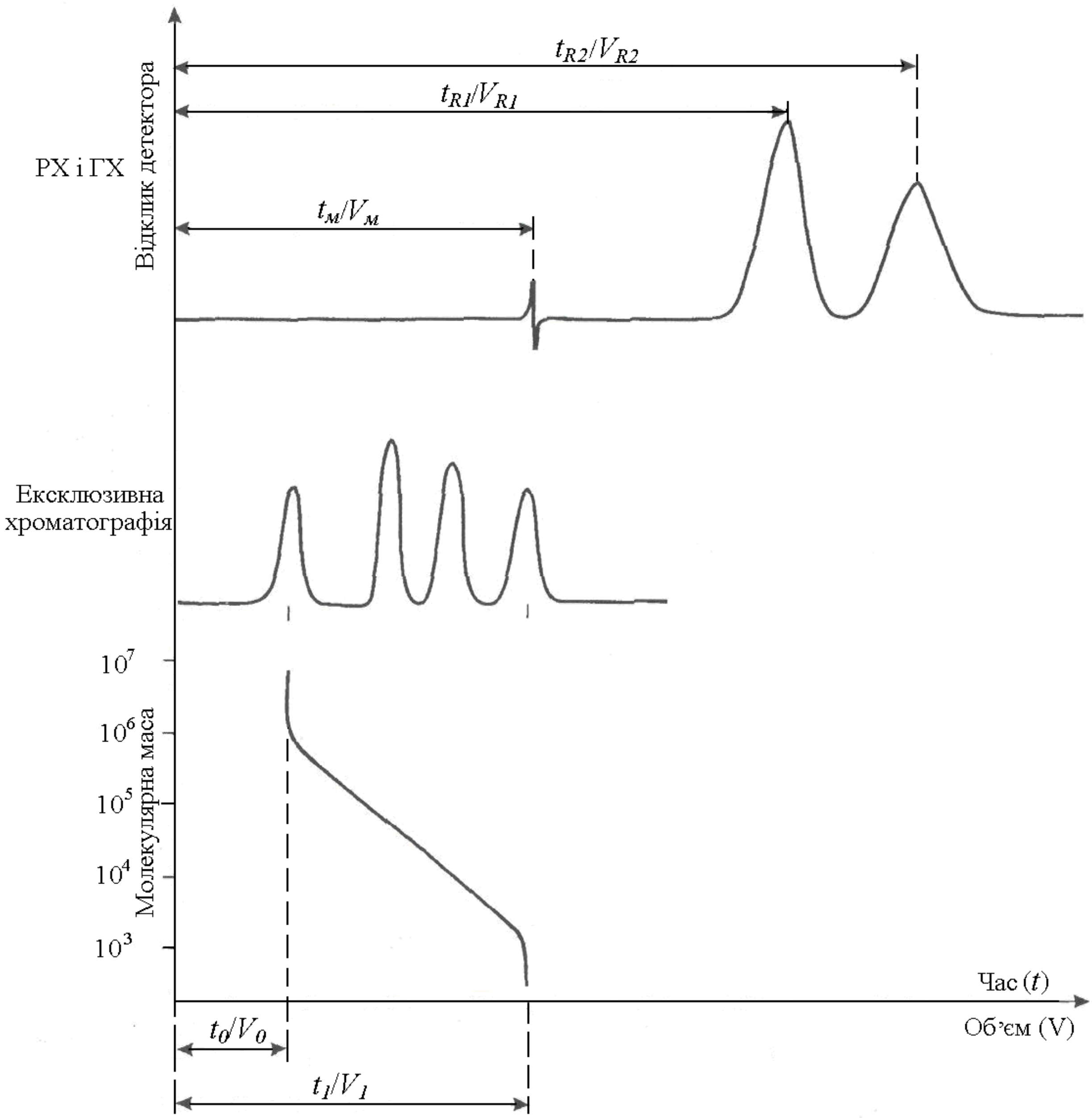


Рисунок 3.4 – Приклад ексклюзивної хроматограми

Фактор утримування (*k*)

Фактор утримування (відомий також як коефіцієнт розподілу мас (D_m) або коефіцієнт ємності k) визначають як

$$k = \frac{КРНФ}{КРРФ} = К_С \frac{V_S}{V_M} \tag{3.35}$$

де КРНФ – кількість розчиненої речовини в нерухомій фазі;

КРРФ – кількість розчиненої речовини в рухомій фазі;

$К_С$ – коефіцієнт розподілу (відомий також як константа розподілу);

V_S – об'єм нерухомої фази;

V_M – об'єм рухомої фази.

Фактор утримування компонента може бути розрахований з даних хроматограми з використанням такого рівняння

$$k = \frac{t_R - t_м}{t_м} \tag{3.36}$$

Повний час ексклюзії (t_t)

В ексклюзивній хроматографії час утримування компонента, розмір молекул якого не перевищує розмір найменших пір гелю (рис. 3.4).

Повний об'єм ексклюзії (V_t)

В ексклюзивній хроматографії об'єм утримування компонента, розмір молекул якого не перевищує розмір найменших пір гелю

$$V_t = t_t \cdot F \tag{3.37}$$

Час утримування неутримуваного компонента (t_o)

В ексклюзивній хроматографії час утримування компоненту, розмір молекул якого перевищує розмір найбільших пір гелю (рис. 3.4).

Об'єм утримування неутримуваного компонента V_o

В ексклюзивній хроматографії об'єм утримування компонента, розмір молекул якого перевищує розмір найбільших пір гелю; може бути розрахований за значеннями часу утримування неутримуваного компонента і швидкості потоку (F) за рівнянням (3.38)

$$V_o = t_o \cdot F \tag{3.38}$$

Константа розподілу (K_o)

В ексклюзивній хроматографії характеристика елюювання компонента на конкретній колонці може бути подана константою розподілу (відома також як коефіцієнт розподілу), що розраховують за рівнянням

$$K_o = \frac{t_R - t_o}{t_t - t_o} \tag{3.39}$$

Коефіцієнт затримки (R_F)

Коефіцієнт затримки (відомий також як коефіцієнт утримування R_F), який використовується в планарній хроматографії, є відношенням відстані між точкою нанесення і центром плями до відстані, пройденої фронтом розчинника від точки нанесення (рис. 3.5)

$$R_F = \frac{b}{a}, \tag{3.40}$$

де b – відстань, пройдена компонентом;

a – відстань, пройдена фронтом розчинника.

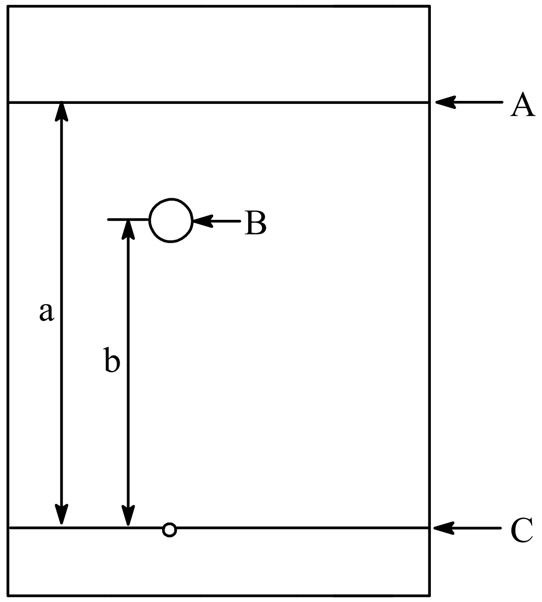


Рисунок 3.5 – Приклад ексклюзивної хроматограми

Число теоретичних тарілок (*N*)

Число теоретичних тарілок (ефективність колонки) може бути обчислене з даних, отриманих в ізотермічному, ізократичному або ізоденсивному режимах – залежно від методу, за формулою, в якій значення t_R і w_h мають бути виражені в одних і тих самих одиницях:

$$N = 5{,}54 \cdot \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2, \tag{3.41}$$

Число теоретичних тарілок варіює із зміною як компонента, так і колонки, температури колонки, рухомої фази і часу утримування.

Об'єм затримки (*V*)

Об'ємом затримки (відомий також як об'єм затримки градієнта) є об'єм між точкою, в якій різні рухомі фази починають змішуватися, і входом у колонку. Він може бути визначений з використанням такої методики.

Колонка: замінюють хроматографічну колонку підхожою капілярною трубкою (наприклад, 1 м × 0,12 мм).

Рухома фаза:

– рухома фаза А: вода;

– рухома фаза В: 0,1 % об водний розчин ацетону.

Швидкість потоку: встановити до набуття достатнього значення протитиску (наприклад, 2 мл/хв).

Детектування: спектрофотометр при 265 нм.

Час, хв	Рухома фаза А, % об	Рухома фаза В, % об
0-20	100→0	0→100
20-30	0	100

Визначають час ($t_{0,5}$), у хвилинах, за якого оптична густина зросте на 50 % (рис. 3.6)

$$D = t_D \cdot F, \quad (3.42)$$

де $t_D - t_{0,5}$-0,5 t_G, хв;

t_G – зазначений час градієнта (що дорівнює 20 хв);

F – швидкість потоку, мл/хв.

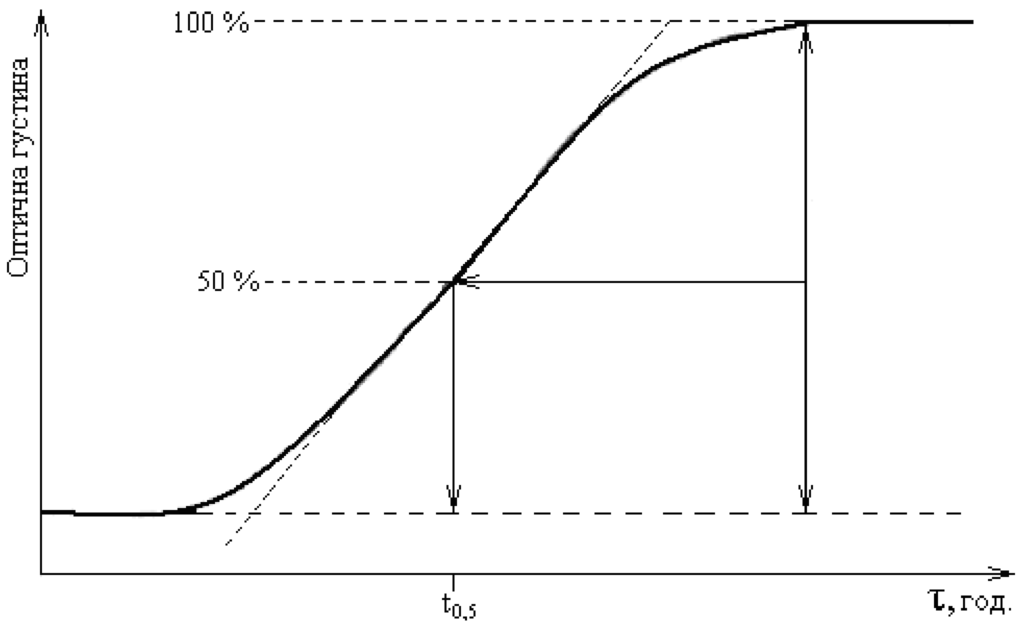


Рисунок 3.6 – Приклад детектування

Коефіцієнт симетрії

Коефіцієнт симетрії піка (рис. 3.7) розраховують за формулою

$$A_S = \frac{w_{0,05}}{2d}, \quad (3.43)$$

де $w_{0,05}$ – ширина піка на одній двадцятій висоти піка;

d – відстань між перпендикуляром, опущеним з максимуму піка, і передньою межею піка на одній двадцятій висоти піка.

Значення A_S=1,0 означає повну (ідеальну) симетрію. Якщо A_S>1,0; у піка є «хвіст» (розмитий задній фронт). Якщо A_S<1,0; пік має розмитий передній фронт.

Розрізнення (R_S)

Розрізнення між піками 2-х компонентів (рис. 3.3) може бути розраховане за формулою

$$R_S = \frac{1{,}18 \cdot (t_{R2} - t_{R1})}{w_{h1} + w_{h2}},, \qquad (3.44)$$

де $t_{1,} t_2$ – часи утримування піків, $t_{R1}<t_{R2}$;

$w_{h1,} w_{h2}$ – ширина піків на напіввисоті.

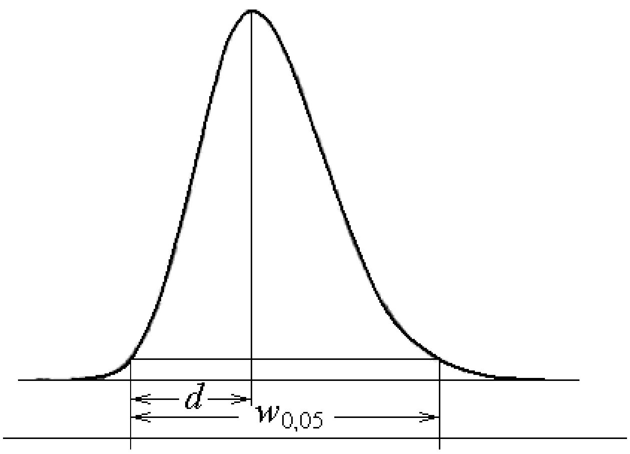


Рисунок 3.7 – Симетрія піка

У кількісній планарній хроматографії, що використовує денситометрію, замість часів утримування використовують відстані, пройдені компонентами, і розрізнення між піками 2-х компонентів може бути розраховане за формулою

$$R_S = \frac{1{,}18 \cdot a \cdot (R_{F2} - R_{F1})}{w_{h1} + w_{h2}},, \qquad (3.45)$$

де $R_{F1,} R_{F2}$ – часи утримування піків;

$w_{h1,} w_{h2}$ – ширина піків на напіввисоті;

a – відстань, пройдена фронтом розчинника.

Відношення пік/западина (*p/v*)

Відношення пік/западина може використовуватися як критерій придатності системи у випробуваннях на супровідні домішки, коли між 2-ма піками не досягнуто розділення до базової лінії рис. 3.8

$$p / v = \frac{H_p}{H_v}, \qquad (3.46)$$

де H_p – висота мінорного піка над екстрапольованою базовою лінією;

H_v – висота над екстрапольованою базовою лінією найбільш низької точки кривої, яка розділяє мінорний і основний піки.

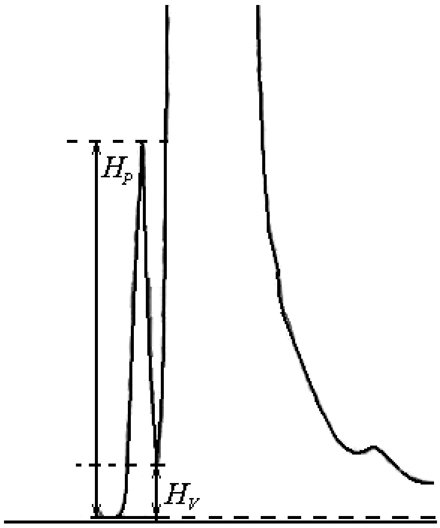


Рисунок 3.8 – Критерії придатності системи

Відносне утримування (R)

Відносне утримування, використовуване як орієнтовне значення, розраховують за формулою

$$r = \frac{t_{\mathrm{Ri}} - t_{\mathrm{M}}}{t_{\mathrm{Rst}} - t_{\mathrm{M}}}, \tag{3.47}$$

де t_{Ri}, – час утримування піка аналізованого компонента;

t_{Rst} – час утримування піка порівняння (зазвичай піка, який відповідає випробовуваній субстанції).

Відносне утримування (r_G) без урахування «мертвого» об'єму розраховують за формулою

$$r_G = \frac{t_{\mathrm{Ri}}}{t_{\mathrm{Rst}}} \tag{3.48}$$

Значення відносних утримувань, які наводять в окремих монографіях, якщо немає інших зазначень, відповідають значенням відносних утримувань без урахування «мертвого» об'єму.

Відношення сигнал/шум (*S/N*)

Відношення сигнал/шум впливає на прецизійність кількісних визначень; дану величину розраховують за формулою:

$$S/N = \frac{2H}{h}, \tag{3.49}$$

де H – висота піка (рис. 3.9), відповідного аналізованому компоненту на хроматограмі, одержаній для зазначеного розчину порівняння; висоту вимірюють від максимуму піка до екстрапольованої базової лінії сигналу, який спо-

стерігається на відстані, що дорівнює як мінімум п'ятикратній ширині піка на його напіввисоті;

h – область фонового шуму на хроматограмі холостого розчину, одержаній після інжекції або нанесення холостого розчину, спостережувана на відстані, яка дорівнює п'ятикратній ширині на напіввисоті піка на хроматограмі зазначеного розчину порівняння, розміщеному, якщо це можливо, рівномірно навколо місцеположення піка.

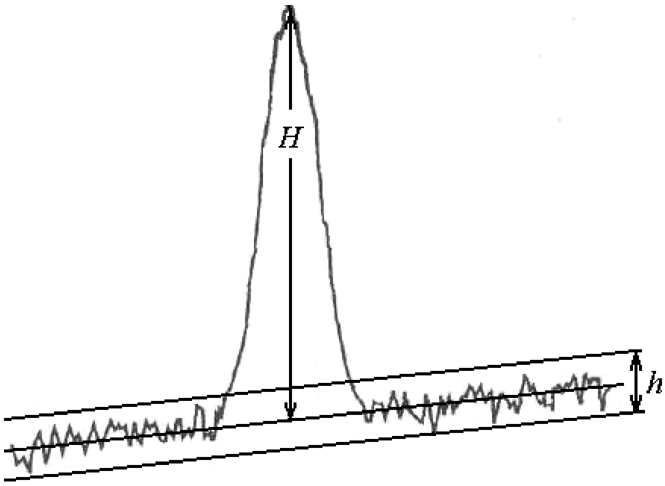


Рисунок 3.9 – Відношення сигнал/шум

Збіжність

Збіжність сигналу виражають як оцінку відносного стандартного відхилення s_r, %, яке розраховують з послідовної серії вимірювань для не менше 3 інжекцій або нанесень розчину порівняння за формулою

$$s_r = \frac{100}{\bar{y}} \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}, \qquad (3.50)$$

де y_i – індивідуальні величини, виражені як площа піка, висота піка або відношення площ або висот піків при визначенні методом внутрішнього стандарту;

$\bar{y}$ – середня величина індивідуальних значень;

n – число індивідуальних значень.

Придатність системи

Різні компоненти використовуваного обладнання мають бути кваліфіковані і здатні забезпечувати рівень функціонування, потрібний для кількісного визначення або інших випробувань.

Випробування придатності системи є невід'ємною частиною методики і використовуються для забезпечення необхідної якості функціонування хроматографічної системи. Ефективність, фактор утримування (коефіцієнт розподілу мас), розрізнення, відносне утримування і коефіцієнт симетрії є параметрами, які за-

звичай використовують для оцінки функціонування колонки. На хроматографічну поведінку можуть впливати такі фактори:

– склад рухомої фази, її йонна сила, температура і pH;

– швидкість потоку, розміри колонки, температура колонки і тиск;

– характеристики нерухомої фази, що включають тип хроматографічного носія (що складається з частинок або монолітний);

– розмір частинок або макропор, пористість, питома площа поверхні;

– обернено-фазові та інші поверхнево-модифіковані нерухомі фази, ступінь хімічної модифікації (ендкепірування, відсотковий вміст вуглецю тощо).

Якщо немає інших зазначень, мають виконуватися такі вимоги:

– у випробуваннях на супровідні домішки і кількісних визначеннях для піка на хроматограмі, одержаній для розчину порівняння, фактор симетрії основного піка має бути від 0,8 до 1,5; якщо немає інших;

– у кількісних визначеннях для відповідних допусків вмісту (B) для серії інжекцій розчину порівняння вимоги до максимально допустимого відносного стандартного відхилення $s_{r\,max}$, %, розраховують за формулою

$$s_{r\,max} = \frac{K \cdot B \cdot \sqrt{n}}{t_{90\%,n-1}}, \qquad (3.51)$$

де K – константа (0,349), одержана із співвідношення $K = 0{,}6/\sqrt{2 \times t_{90\%,5}}/\sqrt{6}$, в якому $0{,}6/\sqrt{2}$ являє необхідне s_r, для 6 інжекцій при B = 1,0;

B – верхня межа вмісту, зазначена в окремій методиці, мінус 100 %;

n – кількість паралельних інжекцій розчину порівняння ($3 \leq n \leq 6$);

$t_{90\%,n-1}$ – коефіцієнт Стьюдента t для двосторонньої вірогідності 90 % і числа ступенів свободи $n-1$.

Якщо немас інших зазначень, максимальне допустиме відносне стандартне відхилення не має перевищувати, відповідного значення, зазначеного в табл. 3.6. Ця вимога не застосовна для випробувань на супровідні домішки.

Таблиця 3.6 – Вимоги до збіжності

Кількість паралельних інжекцій				
	3	4	5	6
B, %	Максимальне допустиме відносне стандартне відхилення, %			
2,0	0,41	0,59	0,73	0,85
2,5	0,52	0,74	0,92	1,06
3,0	0,62	0,89	1,10	1,27

У випробуванні на супутні домішки межа кількісного визначення (відповідна відношенню сигнал/шум, що дорівнює 10) має дорівнювати або бути меншою мінімуму, що не враховується.

При виконанні хроматографічної методики необхідно витримувати вимоги критеріїв придатності системи. Залежно від різних факторів, таких як періодичність використання методики і досвіду роботи з даною хроматографічною системою, аналітик вибирає підхожу схему верифікації для її контролю.

Коректування умов хроматографування

Уданому розділі наведені межі, в яких можуть коректуватися різні параметри хроматографічної системи для відповідності критеріям придатності без фундаментальної переробки методики. Коректування умов хроматографування з градієнтним елююванням критичніше, ніж з ізократичним елююванням, оскільки може привести до змін у чергуванні піків для різних ступенів градієнта і таким чином привести до некоректної ідентифікації піків, маскування піків або зміщення піків таким чином, що значення часу елююванння буде за межами зазначеного діапазону.

Випробування на придатність системи включають для верифікації ступеня розділення, яке необхідного для одержання прийнятних характеристик випробування або кількісного визначення. Оскільки нерухомі фази описують загально і існує така різноманітність комерційно доступних нерухомих фаз, що відрізняються хроматографічною поведінкою, може знадобитися деяке коректування умов хроматографування для досягнення зазначених вимог придатності системи. Для методик обернено-фазової хроматографії, зокрема, коректування різних параметрів не завжди приводить до прийнятних результатів. У такому разі, може бути необхідним замінити колонку іншою, такого самого типу (наприклад, октадецилсилилсилікагель), що показує потрібну хроматографічну поведінку. Веб-сайт інформаційної бази даних Європейського Директорату з контролю якості лікарських засобів (EOOM), як правило, містить інформацію про колонки, використовувані на практиці.

Тонкошарова хроматографія і хроматографія на папері

Склад рухомої фази: кількість мінорного компонента-розчинника може коректуватися до ± 30 % відносних або ± 2 % абсолютних, залежно від того, що є більшим. Наприклад, для мінорного компонента, який складає 10 % рухомої фази, коректування на 30 % відносних дає допустиму область від 7 до 13 %, у той час, як коректування на 2 % абсолютних дає допустиму область від 8 до 12 %, тобто відносна величина коректування вданому разі більша. Якщо ж мінорний компонент складає 5 % рухомої фази, коректування на 30 % відносних дає допустиму область 3,5 до 6,5 %, в той час, як коректування на 2 % абсолютних дають допустиму область від 3 до 7 %, тобто абсолютна величина коректування в даному випадку більша. Ніякого компонента не допускається змінювати більш як на 10 % абсолютних.

pH водного компонента рухомої фази: ± 0,2 pH, якщо немає інших зазначень в окремій методиці, або ± 1,0 pH, якщо аналізують нейонізовані речовини.

Концентрація солей у буферному компоненті рухомої фази: ± 10 %.

Об'єм, що наноситься: від 10 до 20 % зазначеного об'єму, якщо використовують пластинки здрібним розміром частинок (від 2 до 10 мкм).

Рідинна хроматографія: ізократичне елюювання

Склад рухомої фази: кількість мінорного компонента-розчинника може коректуватися до ± 30 % відносних або ± 2 % абсолютних, залежно від того, що є більший. Ніякого компонента не допускається змінювати більш як на 10 % абсолютних.

pH водного компонента рухомоїфази: ± 0,2 pH, якшо немає інших зазначень в окремій методиці, або ± 1,0 pH, якщо аналізують нейонізовані речовини.

Концентрація солей у буферному компоненті рухомої фази: ± 10 %.

Швидкість потоку: ± 50 %. Допустимі великі межі коректування, якщо є зміни в розмірах колонки.

Параметри колонки

Нерухома фаза:

– змінювати ідентичність зазначених замісників у нерухомій фазі не допускається (наприклад, замінювати C_{18} на C_8);

– розмір частинок: максимальне зниження розміру – 50 %, збільшення розміру не допускається.

Зміна розмірів колонки:

– довжина: ± 70 %,

– внутрішній діаметр: ± 25 %,

При зміні розмірів колонки, якщо необхідно, швидкість потоку може бути скоректована з використанням такого рівняння

$$F_2 = F_1 \frac{l_2 \cdot d_2^2}{l_1 \cdot d_1^2}, \tag{3.52}$$

де F_1 – швидкість потоку, зазначена в окремій методиці, мл/хв;

F_2 – скоректована швидкість потоку, мл/хв;

l_1 – довжина колонки, зазначена в окремій методиці, мм;

l_2 – довжина використовуваної колонки, мм;

d_1 – внутрішній діаметр колонки, зазначений в окремій методиці, мм;

d_2 – внутрішній діаметр використовуваної колонки, мм.

Температура: ± 10 °С при специфікованій температурі, якщо немає інших зазначень.

Довжина хвилі детектування: коректування не допускається.

Об'єм інжекції: може бути зменшений, якщо детектування і збіжність визначуваних піків залишаються задовільними; збільшення об'єму не допускається.

Рідинна хроматографія: градієнтне елюювання

Коректування хроматографічних умов системи з градієнтом вимагає більшої обережності, ніж для ізократичної системи.

Склад рухомої фази/градієнтне елюювання: незначне коректування складу мобільної фази і градієнта є прийнятним за умови, що:

– виконуються вимоги придатності системи;

– основний(і) пік(и) елююється(ються) у межах ± 15 % зазначеного часу(часів) утримування;

– елююча здатність остаточного складу рухомої фази не менша елююючої здатності складу, зазначеного в окремій методиці.

Якщо відповідність вимогам придатності системи не може бути досягнута, слід розглянути правильність об'єму затримки градієнта або замінити колонку.

Об'єм затримки. Конфігурація використовуваного обладнання може значно змінити значення розрізнення, часу утримування або відносних часів утримування. Якщо це відбувається, то причиною може бути занадто великий об'єм затримки. До методик монографій зазвичай включають ізократичний етап до початку програми хроматографування з градієнтом; таким чином проводиться адаптація до моменту часу градієнта, зважаючи на відмінності в об'ємі затримки між використовуваною системою в розробленій методиці і тою, яка фактично використовується. Відповідальністю користувача є вибір тривалості ізократичного періоду відповідно до використовуваного аналітичного обладнання. Якщо об'єм затримки був використаний у процесі розробки окремої методиці, часові точки (t, хв), зазначені в таблиці градієнта, можуть бути замінені скоректованими значеннями часів (t_c, хв), розрахованими з використанням такого рівняння:

$$t_c = t - \frac{(D - D_0)}{F}, \tag{3.53}$$

де D – об'єм затримки, мл;

D_0 – об'єм затримки, використаний при розробці методики, мл;

F – швидкість потоку, мл/хв.

pH водного компонента рухомої фази: коректування не допускається.

Концентрація солей у буферному компоненті рухомої фази: коректування не допускається.

Швидкість потоку: коректування допускається, якщо проведена заміна колонки на колонку інших розмірів.

Параметри колонки

Нерухома фаза:

– змінювати ідентичність зазначених замісників у нерухомій фазі не допускається (наприклад, замінювати C_{18} на C_8);

– розмір частинок: коректування розміру не допускається.

Зміна розмірів колонки:

– довжина: ± 70 %,

– внутрішній діаметр: ± 25 %.

При зміні розмірів колонки, якщо необхідно, швидкість потоку може бути скоректована за рівнянням 3.52.

Температура: ± 5 °C – при специфікованій температурі аналізу, якщо немає інших зазначень.

Довжина хвилі детектування: коректування не допускається.

Об'єм інжекції: може бути зменшений, якщо детектування і збіжність визначуваних піків залишаються задовільними; збільшення об'єму не допускається.

Газова хроматографія

Параметри колонки

Нерухома фаза:

– розмір частинок: максимальне зниження розміру: 50 %; збільшення розміру не дозволяється (набивні колонки);

– товщина плівки: від (– 50) % до (+ 100) % (капілярні колонки).

Зміна розмірів колонки:

– довжина : ± 70 %;

– внутрішній діаметр: + 50 %.

Швидкість потоку: ± 50 %. Температура: ± 10 %,

Об'єм інжекції і об'єм після ділення потоку: може бути зменшений, якщо детектування і збіжність визначуваних піків залишаються задовільними; збільшення об'єму не допускається.

Надкритична хроматографія

Склад рухомої фази. Для набивних колонок кількість мінорного компонента-розчинника може коректуватися до ± 30 % відносних або ± 2 % абсолютних, залежно від того, що є більшим. Для капілярних колонок коректування не допускається.

Довжина хвилі детектування: коректування не допускається.

Параметри колонки

Нерухома фаза:

– розмір частинок: максимальне зниження розміру: 50 %; збільшення розміру не дозволяється (набивні колонки).

Зміна розмірів колонки:

– довжина : ± 70 %,

– внутрішній діаметр:

– ± 25 % (набивні колонки),

– ± 50% (капілярні колонки),

Швидкість потоку: ± 50 %.

Температура: ± 5 °C – при специфікованій температурі.

Об'єм інжекції: може бути зменшений за умови, що детектування і збіжність залишаються задовільними.

Кількісні визначення

У процесі кількісного визначення не враховують/не беруть до розрахунку піки, що відповідають розчинникам та реактивам або компонентам рухомої фази, або матриці зразка.

Чутливість детектора

Чутливість детектора – це сигнал на виході, віднесений до одиниці концентрації або маси речовини у рухомій фазі, яка входить у детектор. Коефіцієнт відносної чутливості детектора, який зазвичай називається коефіцієнтом чутливості, виражає чутливість детектора для даної речовини по відношенню до стандартної речовини. Коефіцієнт перерахунку є величиною, зворотною до коефіцієнта чутливості.

Метод зовнішнього стандарту

Концентрацію аналізованого компонента(ів) розраховують, виходячи з порівняння сигналу(ів) (піка(ів)), одержаного(их) для випробовуваного розчину і розчину порівняння.

Метод внутрішнього стандарту

Рівні кількості компонента (внутрішній стандарт), який розділяють з аналізованою речовиною, вводятьу випробовуваний розчин і розчин порівняння. Внутрішній стандарт не має реагувати з аналізованою речовиною. Він має бути стабільним і не містити домішки з часом утримування, близьким до аналізованої речовини. Концентрацію аналізованої речовини розраховують з порівняння відношення площ або висот піків, які відповідають аналізованій речовині і внутрішньому стандарту у випробовуваному розчині, з відношенням площ або висот піків, які відповідають речовині і внутрішньому стандарту в розчині порівняння.

Метод внутрішньої нормалізації

Відсотковий вміст одного або декількох компонентів випробовуваної речовини розраховують як відсоток площі цього(цих) піка(піків) від загальної площі всіх пікш, за винятком піка розчинників або інших доданих реактивів, або піків, обумовлених компонентами рухомої фази або матриці зразка, а також піків, що мають площу меншу за мінімум, що не враховують.

Метод калібрувальної функції

Визначають залежність між зміряним або розрахованим сигналом (у) і кількістю (концентрація, маса тошо) аналізованої речовини (х) і розраховують калібрувальну функцію. Результати випробування розраховують, виходячи із зміряного або розрахованого сигналу аналізованої речовини за допомогою зворотної функції.

У випробуваннях на супровідні домішки як для методу зовнішнього стандарту, якщо для порівняння використовують розведення випробовуваного розчину, так і для методу внутрішньої нормалізації, застосовують коефіцієнти перерахунку (коефіцієнт перерахунку для домішок вводять, коли відгук для даної домішки виходить за межі від 0,8 до 1,2 для основної речовини).

Якщо у випробуванні на супровідні домішки визначають суму домішок або проводять кількісне визначення домішки, важливим є вибір відповідних порогових настроювань і підхожих умов інтегрування площі піка. У таких випробуваннях мінімум (наприклад, площі піків, які знаходяться нижче за межу, яка береться в розрахунок), що не враховується, складає зазвичай 0,05 %. Таким чином, порогові значення системи збору даних відповідають, як мінімум, половині мінімуму, що не враховується. Інтегрування площ піків домішок, які відділяються не повністю від основного піка, проводять переважно екстраполяцією.

Придатність системи

Якщо невизначеність пробопідготовки є незначущою порівняно з повною невизначеністю методики аналізу, до значень $s_{r\,max}$ рекомендується застосовувати вимоги табл. 3.7.

Якщо набуте значення s_r не перевищує значення $s_{r\,max}$, зазначене в табл. 3.7 поперемінно хроматографують однакову кількість $n \geq n_0$ разів розчин порівняння і

випробовуваний розчин (або декілька випробовуваних розчинів, якщо аналізують декілька серій).

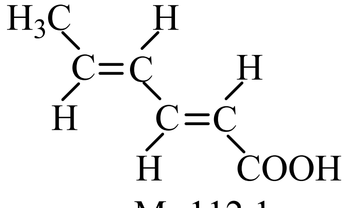
Можливе істотне зменшення величини *n* за рахунок об'єднання вибірок зразка(ів) порівняння и випробовуваного(их) зразка(ів) з розрахунком об'єднаного відносного стандартного відхилення.

Таблиця 3.7 – Вимоги до RSD_{max} при проведенні кількісного визначення на етапі перевірки придатності хроматографічної системи (передбачається, що невизначеність пробопідготовки незначуща порівняно з повною невизначеністю методики аналізу)

Кількість паралельних інжекцій							
n_o	2	3	4	5	6	7	8
	Максимальне допустиме відносне стандартне відхилення $s_{r\,max}$, %						
B, %	Субстанції						
1	0,16	0,42	0,60	0,74	0,86	0,96	1,06
1,5	0,24	0,63	0,90	1,11	1,29	1,44	1,58
2	0,32	0,84	1,20	1,48	1,72	1,93	2,11
3	0,48	1,26	1,80	2,23	2,58	2,89	3,17
Півсума верхньої і нижньої межі вмісту випробовуваної речовини до номінального значення, %	Хімічні речовини						
5	0,25	0,67	0,96	1,19	1,38	1,54	1,69
7,5	0,38	1,01	1,44	1,78	2,06	2,31	2,53
10	0,51	1,34	1,92	2,37	2,75	3,08	3,38
15	0,76	2,01	2,88	3,56	4,13	4,62	5,07
20	1,01	2,68	3,85	4,75	5,50	6,16	6,76

3.3 Приклади використання фізико-хімічних методів аналізу

3.3.1 Кислота сорбінова [(*E*,*E*)-гекса-2,4-дієнова кислота]



M=112,1

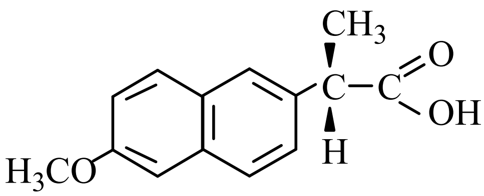
Кристалічний порошок білого або майже білого кольору. Мало розчинна у воді, легко розчинна у 96 % об спирті і ефірі. Добувають при конденсації кротонового альдегіду з малоновою кислотою в присутності піридину.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99 %, температура плавлення від 132 до 136 °С.

Ідентифікація

50,0 мг субстанції розчиняють у воді доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 250,0 мл. 2,0 мл одержаного розчину доводять 0,1 М розчином кислоти хлоридної до 200,0 мл. Ультрафіолетовий спектр поглинання одержаного розчину в області від 230 до 350 нм повинен мати максимум за довжини хвилі 264 нм. Питомий показник поглинання у максимумі має бути від 2150 до 2550.

3.3.2 Напроксен [(S)-2-(6-метокси-2-нафтил)пропанова кислота]



M=230,3

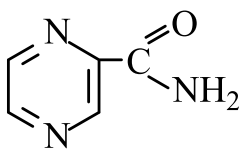
Кристалічний порошок білого або майже білого кольору. Практично не розчинний у воді, розчинний у 96 % об спирті і у метанолі, помірно розчинний в ефірі. Добувають із 2-метоксинафтолену.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 98,5 %. Температура плавлення від 154 до 158 °С.

Ідентифікація

40,0 мг субстанції розчиняють у метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 100,0 мл. 10,0 мл одержаного розчину доводять метанолом до об'єму 100,0 мл. Ультрафіолетовий спектрі одержаного розчину в області від 230 до 350 нм повинен мати чотири максимуми за довжин хвиль 262, 271, 316 і 331 нм. Питомі показники поглинання у максимумах мають бути від 216 до 238, від 219 до 241, від 61 до 69 і від 79 до 87, відповідно.

3.3.3 Піразинамід



M=123,1

Кристалічний продукт білого кольору. Добувають із піразину

Технічні вимоги. Вміст основної речовини – не менше 95 %.

Визначення. Метод кількісного визначення – абсорбційна спектрофотометрія в ультрафіолетовій області.

Випробовуваний розчин. До точної наважки 0,1 мг піразинаміду, додають 150 мл води, збовтують протягом 15 хв, доводять об'єм розчину водою до 250,0 мл,

перемішують і фільтрують. До 5,0 мл одержаного розчину додають 2 мл 0,1 М розчину кислоти хлоридної і доводять водою до об'єму 200,0 мл.

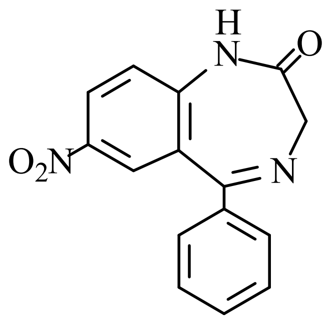
Розчин порівняння. 40,0 мг стандартного зразку піразинаміду розчиняють у воді, доводять об'єм розчину водою до 100,0 мл. До 5,0 мл одержаного розчину додають 2 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти і доводять водою до об'єму 200,0 мл.

Компенсаційний розчин. Вода.

Оптичну густину випробовуваного розчину та розчину порівняння вимірюють за довжини хвилі 268 нм відносно компенсаційного розчину.

Розраховують вміст піразинаміду.

3.3.4 Нітразепам (7-нітро-5-феніл-1,3-дигідро-2Н-1,4-бензодіазепін-2-он)



M=281,3

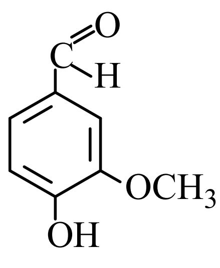
Кристалічний порошок жовтого кольору. Практично не розчинний у воді розчинний у 96 % об спирті. Добувають нітруванням діазепаму.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99,0 %. Температура плавлення від 226 до 230 °С.

Розчини готують у захищеному від світла місці й вимірюють оптичне поглинання розчинів відразу після приготування.

25,0 мг субстанції розчиняють у розчині 5 г/л сульфатної кислоти у метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 250,0 мл. 5,0 мл одержаного розчину доводять розчином 5 г/л сульфатної кислоти у метанолі до 100,0 мл. Ультрафіолетовий спектр поглинання одержаного розчину в області від 230 до 350 нм повинен мати максимум за довжини хвилі 280 нм. Питомий показник поглинання у максимумі має бути від 890 до 950.

3.3.5 Ванілін (4-гідрокси-3-метоксибензальдегід)



M=152,1

Кристалічний порошок або голчасті кристали білого або білого з жовтим відтінком кольору. Мало розчиний у воді, легко розчиний у 96 % об спирті і метанолі, розчинний в ефірі. Добувають формілюванням *о*-метоксифенолу.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99 %. Температура плавлення від 81 до 84 ^{o}C.

Визначення супровідних домішок

***Випробуваний розчин* (a).** 0,1 г субстанції розчиняють у метанолі доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 5 мл.

***Випробуваний розчин* (b).** 1 мл випробовуваного розчину (а) доводять метанолом до об'єму 10 мл.

***Розчин порівняння* (a).** 10 мг стандартного зразку ваніліну розчиняють в метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 5 мл.

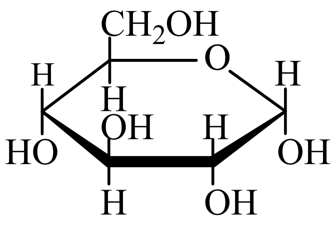
***Розчин порівняння* (b).** 0,5 мл випробовуваного розчину (а) доводять метанолом до об'єму 100 мл.

На лінію старту хроматографічної пластинки наносять 5 мкл (100 мкг) випробовуваного розчину (а), 5 мкл (10 мкг) випробовуваного розчину (b), 5 мкл (10 мкг) розчину порівняння (а) і 5 мкл (0,5 мкг) розчину порівняння (b). Пластинку поміщають у ненасичену камеру із сумішшю розчинників кислота ацетатна безводна-метанол-метиленхлорид (0,5:1:98,5). Коли фронт розчинників пройде 10 см від лінії старту, пластинку виймають із камери, сушать у струмені холодного повітря і переглядають в УФ-світлі за довжини хвилі 254 нм.

На хроматограмі випробовуваного розчину (а) будь-яка пляма, крім основної, не має бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,5 %). Одержану хроматограму обприскують ацетатно-хлоридним розчином динітрофенілгідразину.

На хроматограмі випробовуваного розчину (а) будь-яка пляма, крім основної, не має бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,5 %).

3.3.6 Глюкоза [D-(+)-глюкопіраноза]



M=180,2

Кристалічний порошок білого кольору із солодким смаком. Легко розчинна у воді, помірно розчинна у 96 % об спирті. Добувають гідролізом крохмалю і клітковини.

Технічні вимоги. Температура плавлення α-аномеру – 146 ^{o}C, температура плавлення β-аномеру – 148-150 ^{o}C.

Визначення. Метод – тонкошарова хроматографія з використанням силікагелю.

Випробовуваний розчин. 10 мг субстанції розчиняють у суміші вода-метанол (2:3) і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 20 мл.

***Розчин порівняння* (a).** 10 мг стандартного зразку глюкози розчиняють у суміші вода-метанол (2:3) і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 20 мл.

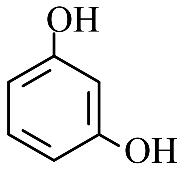
***Розчин порівняння* (b).** По 10 мг стандартного зразку фруктози, глюкози, лактози і сахарози розчиняють у суміші вода-метанол (2:3) і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 20 мл.

На лінію старту хроматографічної пластинки наносять 2 мкл (1 мкг) випробовуваного розчину, 2 мкл (1 мкг) розчину порівняння (а) і 2 мкл (по 1 мкг фруктози, глюкози, лактози і сахарози) розчину порівняння (b) і ретельно сушать. Пластинку поміщають у камеру із сумішшю розчинників вода-метанол-кислота ацетатна безводна-дихлоретан (10:15:25:50). Точно відмірюють об'єми компонентів зазначеної суміші, тому що невеликий надлишок води призводить до помутніння. Коли фронт розчинників пройде 15 см від лінії старту, пластинку виймають із камери, сушать у струмені теплого повітря і відразу повторно хроматографують зі свіжою рухомою фазою. Пластинку сушать у струмені теплого повітря і рівномірно обприскують розчином 0,5 г тимолу в суміші 5 мл кислоти сульфатної 95 мл 96 % об спирту. Пластинку нагрівають при температурі 130 °C протягом 10 хв.

На хроматограмі випробовуваного розчину має виявлятися основна пляма на рівні основної плями на хроматограмі розчину порівняння (а), відповідна їй за розміром і забарвленням.

Результати аналізу вважаються вірогідними, якщо на хроматограмі розчину порівняння (b) виявляються чотири чітко розділені плями.

3.3.7 Резорцин (*м*-дигідроксибензен)



M=110,1

Кристалічний порошок або кристали безбарвні, блідо-рожево-сірого кольору. Червоніють під впливом світла і повітря. Дуже легко розчинний у воді 96 % об спирті, легко розчинний в ефірі. Добувають сплавленням з лугами солей *м*-бензендисульфокислоти.

Технічні вимоги. Температура плавлення від 109 до 112 ^{o}C, вміст резорцину – не менше 98,5 %.

Ідентифікація

0,1 г субстанції розчиняють у 1 мл води, додають 1 мл розчину натрію гідроксиду концентрованого і 0,1 мл хлороформу, нагрівають і охолоджують; з'яв-

ляється інтенсивне темно-червоне забарвлення, що при додаванні невеликого надлишку кислоти хлоридної переходить у блідо-жовте забарвлення.

Ретельно змішують тонко здрібнені порошки близько 10 мг субстанції і близько 10 мг калію гідрофталату до одержання однорідного порошку. Одержану суміш нагрівають на полум'ї до появи оранжевожовтого забарвлення. Потім охолоджують, додають 1 мл розчину натрію гідроксиду розведеного, 10 мл води збовтують до розчинення. В одержаному розчині виявляється інтенсивна зелена флуоресценція.

Випробування на чистоту

Розчин S. 2,5 г субстанції розчиняють у воді, вільній від карбону діоксиду, і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 25 мл.

Прозорість розчину. Розчин S має бути прозорим.

Кольоровість розчину. Забарвлення розчину S має бути не інтенсивнішим за еталон B_5 або R_5 і не має змінюватися при нагріванні у водяній бані протягом 5 хв.

Кислотність або лужність. До 10 мл розчину S додають 0,05 мл розчину бромфенолового синього, забарвлення розчину має змінитися при додаванні не більше 0,05 мл 0,1 М розчину кислоти хлоридної або 0,1 М розчину натрію гідроксиду.

Супровідні домішки. Визначення проводять методом тонкошарової хроматографії, використовуючи як тонкий шар силікагель.

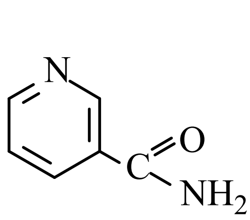
Випробовуваний розчин. 0,5 г речовини розчиняють у метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 10 мл.

Розчин порівняння. 0,1 мл випробовуваного розчину доводять метанолом до об'єму 20 мл.

На лінію старту хроматографічної пластинки наносять 2 мкл (100 мкг) випробовуваного розчину, 2 мкл (0,5 мкг) розчину порівняння. Пластинку поміщають у камеру із сумішшю розчинників етилацетат-гексан (40:60). Коли фронт розчинників пройде 15 см від лінії старту, пластинку виймають із камери, сушать на повітрі протягом 15 хв і проявляють парою йоду.

На хроматограмі випробовуваного розчину будь-яка пляма, крім основної, не має бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину порівняння (0,5 %).

3.3.8 Нікотинамід (піридин-3-карбоксамід)



M=122,1

Кристалічний порошок білого кольору або безбарвні кристали. Легко розчинний у воді і етанолі. Добувають із нікотинової кислоти.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99 %, температура плавлення від 128 до 131 °С.

Супровідні домішки. Визначення проводять методом тонкошарової хроматографії, використовуючи ТШХ пластинки із шаром силікагелю.

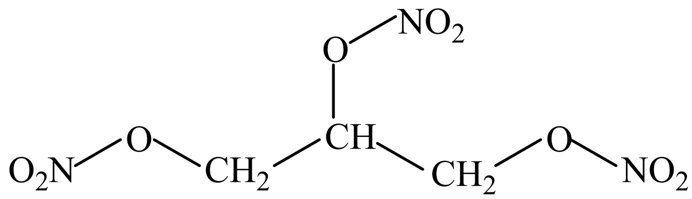
Випробуваний розчин. 0,4 г речовини розчиняють у рівних об'ємах 96 % об спирт-вода і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 10 мл.

Розчин порівняння. 0,5 мл випробовуваного розчину доводять сумішшю рівних об'ємів 96 % об спирт-вода до об'єму 200 мл.

На лінію старту хроматографічної пластинки наносять 5 мкл (400 мкг) випробовуваного розчину і 5 мкл (1 мкг) розчину порівняння. Пластинку поміщають у камеру із сумішшю розчинників вода-етанол-хлороформ (4:45:48). Коли фронт розчинників пройде 10 см від лінії старту, пластинку виймають із камери сушать на повітрі й переглядають в УФ-світлі за довжини хвилі 254 нм.

На хроматограмі випробовуваного розчину будь-яка пляма, крім основної, не має бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину порівняння (0,25 %).

3.3.9 Тринітрату гліцерину розчин



M=227,1

Прозора, безбарвна або світло-жовтого кольору рідина.

Тринітрату гліцерину розчин змішується з ацетоном і етанолом.

Чистий тринітрат гліцерину практично не розчинний у воді, легко розчинний в етанолі, змішується з ацетоном, добувають при взаємодії гліцерину з концентрованою нітратною кислотою в присутності сульфатної кислоти.

Технічні вимоги. Тринітрату гліцерину розчин є етанольним розчином тринітрату гліцерину із вмістом не менше 1 % і не більше 10 % тринітрату 1,2,3-пропантриолу.

Визначення тринітрату гліцерину

Для розведення тринітрату гліцерину використовують тільки абсолютний етанол, інакше з розчину можуть осаджуватися краплі чистого тринітрату гліцерину.

Визначення проводять методом тонкошарової хроматографії, використовуючи ТШХ пластинки із шаром силікагелю.

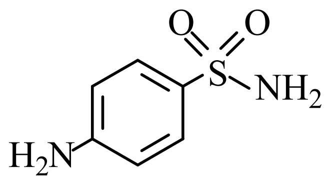
50 мг тринітрату гліцерину розчиняють в ацетоні і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 100 мл.

Розчин порівняння. 0,05 мл стандартного зразку розчину гліцерину тринітрату доводять ацетоном до об'єму 1 мл.

На лінію старту хроматографічної пластинки наносять 5 мкл (2,5 мкг) випробовуваного розчину і 5 мкл розчину порівняння. Пластинку поміщають у камеру із сумішшю розчинників етилацетат-толуен (20:80). Коли фронт розчинників пройде 2/3 довжини пластинки, пластинку виймають із камери, сушать на повітрі й обприскують свіжоприготованим розчином крохмалю з калію йодидом. Витримують пластинку в УФ-світлі за довжини хвилі 254 нм протягом 15 хв і переглядають при денному світлі.

На хроматограмі випробовуваного розчину має виявлятися основна пляма на рівні основної плями на хроматограмі розчину порівняння, відповідна їй за розміром і забарвленням.

3.3.10 Сульфаніламід (4-амінобензенсульфонамід)



M=172,2

Кристали або дрібний порошок білого або жовтаво-білого кольору. Мало розчинний у воді, легко розчинний в ацетоні, помірно розчинний у 96 % об спирті, практично не розчинний у дихлорметані.

Розчиняється в розчинах гідроксидів лужних металів і в розбавлених мінеральних кислотах. Добувають із аніліну.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99,0 %.

Визначення супровідних домішок

Супровідні домішки. Визначення проводять методом тонкошарової хроматографії, використовуючи ТШХ пластинки із шаром силікагелю.

Випробовуваний розчин **(a)**. 20 мг субстанції розчиняють у 3 мл суміші розчин аміаку концентрований-метанол (2:48) і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 5 мл.

Випробовуваний розчин **(b)**. 0,10 г субстанції розчиняють у 0,5 мл розчину аміаку концентрованому, і доводять об'єм розчину метанолом до 5 мл. Якщо розчин не прозорий, його обережно нагрівають до повного розчинення.

Розчин порівняння **(a)**. 20 мг стандартного зразку сульфаніламіду розчиняють у 3 мл суміші розчин аміаку концентрований-метанол (2:48) і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 5 мл.

Розчин порівняння **(b)**. 1,25 мл випробовуваного розчину (a) доводять до об'єму 50 мл сумішшю розчин аміаку концентрований-метанол (2:48).

Розчин порівняння **(c)**. 20 мг субстанції і 20 мг стандартного зразку сульфамеразину розчиняють у 3 мл суміші розчин аміаку концентрований-метанол (2:48) і доводять об'єм розчину тією самою сумішшю розчинників до 5 мл.

На лінію старту хроматографічної пластинки наносять 5 мкл (20 мкг) випробовуваного розчину (a), 5 мкл (100 мкг) випробовуваного розчину (b), 5 мкл (20 мкг) розчину порівняння (a), 5 мкл (0,5 мкг) розчину порівняння (b) і 5 мкл (20 мкг сульфаніламіду і 20 мкг сульфамеразину) розчину порівняння (c). Пластинку поміщають у камеру із сумішшю розчинників розчин аміаку розведений-вода-нітрометан-діоксан (3:5:40:50). Коли фронт розчинників пройде 2/3 довжини пластинки, пластинку виймають із камери, сушать при температурі від 100 °С до 105 °С і переглядають в УФ-світлі за довжини хвилі 254 нм.

На хроматограмі випробовуваного розчину (b) будь-яка пляма, крім основної, не має бути інтенсивнішою за пляму на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,5 %).

Результаті аналізу вважаються вірогідними, якщо на хроматограмі розчину порівняння (c) виявляються дві чітко розділені основні плями.

3.3.11 Етанол

$$C_2H_5OH$$
$$M=46,07$$

Безбарвна прозора, летка, легкозаймиста рідина. Добувають шляхом спиртового бродіння речовин, що містять вуглеводи.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини розрахований із відносних густин від 95,1 до 96,9 % об, ρ_4^{20} від 0,805 до 0,812. Вміст альдегідів в перерахунку на безводний спирт – не більше 0,0005-0,002 % об, сивушного масла – не більше 0,0005-0,003 % об, естерів в перерахунку на етилацетат в 1 л безводного спирту – не більше 30-50 мг, фурфуролу не повинно бути.

Леткі домішки. Визначення проводять методом газової хроматографії.

***Випробовуваний розчин* (a)**. Випробовувана речовина.

***Випробовуваний розчин* (b)**. 150 мкл 4-метилпентан-2-олу додають до 500,0 мл випробовуваної речовини.

***Розчин порівняння* (a)**. 100 мкл метанолу безводного доводять випробовуваною субстанцією до об'єму 50,0 мл. 5,0 мл одержаного розчину доводять випробовуваною субстанцією до об'єму 50,0 мл.

***Розчин порівняння* (b)**. 50 мкл метанолу безводного у і 50 мкл ацетальдегіду доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл. 100 мкл одержаного розчину доводять випробовуваною речовиною до об'єму 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (c)**. 150 мкл ацеталю доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл. 100 мкл одержаного розчину доводять випробовуваною речовиною до об'єму 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (d)**. 100 мкл бензену доводять випробовуваною речовиною до об'єму 100,0 мл. 100 мкл одержаного розчину доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл.

Хроматографування проводять на газовому хроматографі з полуменево-йонізаційним детектором за таких умов:

– колонка кварцова розміром 30 мм x 0,32 мм, покрита шаром поліціанопропілфенілдиметилсилоксану завтовшки 1,8 мкм;

– газ-носій-гелій для хроматографії;

– лінійна швидкість газу-носія 35 см/с;

– поділ потоку 1:20;

– використовують таку програму температурного режиму, яка наведена в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Приклад температурного режиму

	Час, хв	Температура, °C
Колонка	0-12	40
	12-32	40→240
	32-42	240
Блок вводу проб		200
Детектор		280

Хроматографують 1 мкл розчину порівняння (b). Хроматографічна система вважається придатною, якщо коефіцієнт розділення першого (ацетальдегід) і другого (метанол) піків становить не менше 1.5.

Поперемінно хроматографують по 1 мкл випробовуваних розчинів (a), (b) і розчинів порівняння (a), (c), (d). На хроматограмі випробовуваного розчину (a) площа піка метанолу не має перевищувати половини площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (a) (0,02 % об).

Сумарний вміст ацетальдегіду та ацеталю в речовині, X, % об, розраховують із площ відповідних піків на хроматограмах випробовуваного розчину (a), розчину порівняння (b) і розчину порівняння (c) за формулою:

$$\frac{10 \cdot A_E}{A_T - A_E} + \frac{30 \cdot C_E}{C_T - C_E}, \tag{3.55}$$

де A_E – площа піка ацетальдегіду на хроматограмі випробовуваного розчину (a);

A_T – площа піка ацетальдегіду на хроматограмі розчину порівняння (b);

C_E – площа піка ацеталю на хроматограмі випробовуваного розчину (a);

C_T – площа піка ацеталю на хроматограмі розчину порівняння (c).

Сумарний вміст ацетальдегіду і ацеталю в речовині, у перерахунку на ацетальдегід, не має перевищувати 0,001 % об.

Вміст бензену в речовині, X, % об, розраховують із площ відповідних піків на хроматограмі випробовуваного розчину (a) і розчину порівняння (d) за формулою

$$X = \frac{2B_E}{B_T - B_E}, \tag{3.56}$$

де B_E – площа піка бензену на хроматограмі випробовуваного розчину (a);

B_T – площа піка бензену на хроматограмі розчину порівняння (d).

Якщо необхідно, ідентифікація бензену може бути підтверджена використанням іншої підхожої хроматографічної системи (стаціонарної фази іншої полярності).

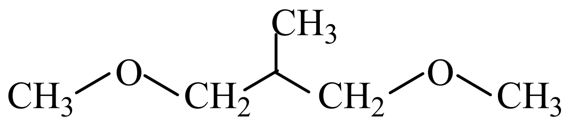
Вміст бензену в речовині не має перевищувати 0,0002 % об.

На хроматограмі випробовуваного розчину (b) сума площ усіх піків, крім основного і піків метанолу, ацетальдегіду, ацеталю та бензену, не має перевищувати площу піка 4-метилпентан-2-олу 0,03 % об. Не враховують піки, площа яких становить менше 0,03 площі піка 4-метилпентан-2-олу на хроматограмі випробовуваного розчину (b) 0,0009 % об.

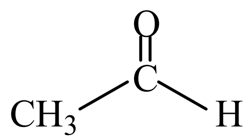
Сухий залишок. 100 мл речовини випарюють насухо на водяній бані та сушать при температурі від 100 до 105 °C протягом 1 год. Маса сухого залишку не перевищувати 2,5 мг.

Зберігання. У захищеному від світла місці.

Домішки

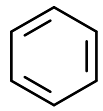


A. 1,1-діетоксіетан (ацеталь),

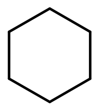


B. ацетальдегід,

C. ацетон,

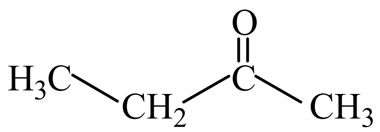


D. бензен,

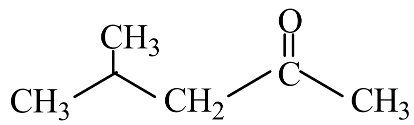


E. циклогексан,

F. CH_3-OH : метанол,



G. 2-бутанон (метилетилкетон),

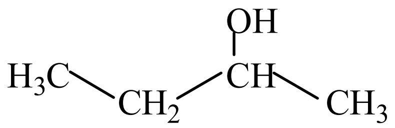


H. 4-метил-2-пентанон (метилізобутилкетон),

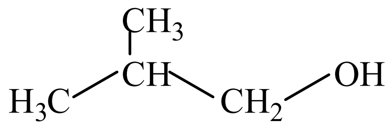
I. CH_3-$(CH_2)_2$-OH : 1-пропанол,

J. 2-пропанол (ізопропіловий спирт),

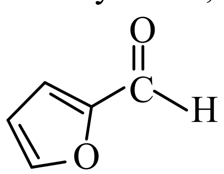
K. CH_3-$(CH_2)_3$-OH : 1-бутанол,



L. 2-бутанол,



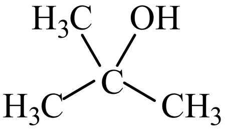
M. 2-метил-1-пропанол,



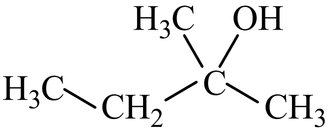
N. фуран-2-карбальдегід (фурфурол),

R. CH_3-$(CH_3)_4$-OH : 1-пентанол,

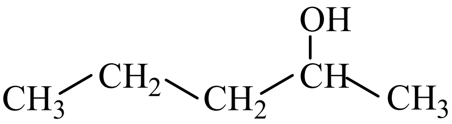
S. CH_3-$(CH_3)_5$-OH : 1-гексанол,



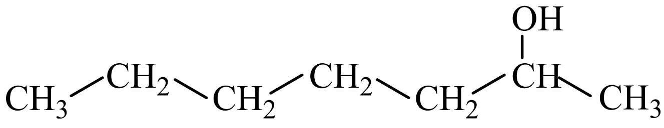
O. 2-метил-2-пропанол (1,1-диметилетиловий спирт),



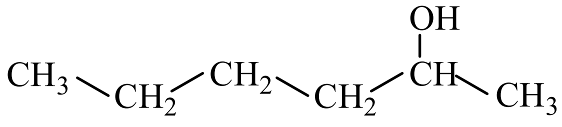
P. 2-метил-2-бутанол,



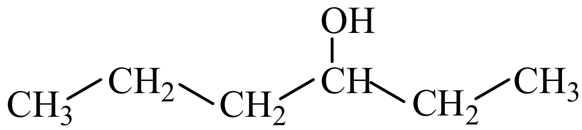
Q. 2-пентанол,



T. 2-гептанол,



U. 2-гексанол,



V. 3-гексанол.

Леткі домішки. Якщо речовина відповідає вимогам, що висуваються до етанолу для харчових цілей, визначення летких домішок може проводитися методом газової хроматографії таким чином.

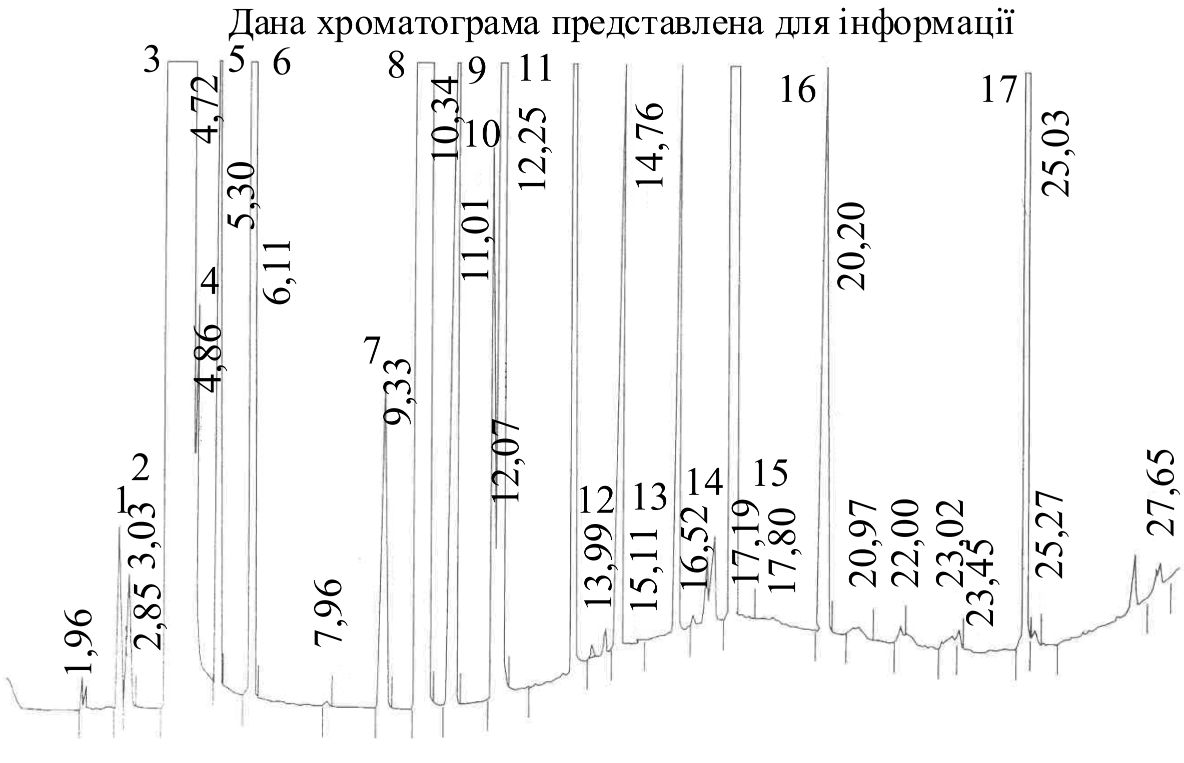


Рисунок 3.10 – Леткі домішки: типова хроматограма суміші етанолу і шістнадцяти домішок

1 – ацетальдегід; 2 – метанол; 3 – етанол; 4 – ацетон; 5 – 2-пропанол; 6 – 2-метил-2-пропанол; 7 – метилетилкетон; 8 – 2-бутанол; 9 – циклогексан; 10 – бензен; 11 – метилетилкетон; 12 – 1-бутанол; 13 – ацеталь; 14 – метилізобутилкетон; 15 – 1-пентанол; 16 – фурфурол; 17 – 1-октанол.

Випробовуваний розчин **(a)**. Випробовувана речовина.

Випробовуваний розчин **(b)**. 150 мкл 4-метилпентан-2-олу додають до 500,0 мл випробовуваної речовина.

Розчин порівняння **(a).** 100 мкл метанолу безводного доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл. 5,0 мл одержаного розчину доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл.

Розчин порівняння **(b)**. 50 мкл метанолу безводного, 50 мкл ацетальдегіду і 50 мкл пропіонового альдегіду доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл. 100 мкл одержаного розчину доводять випробовуваною речовиною до об'єму 10,0 мл.

Розчин порівняння **(c)**. 100 мкл бензену доводять випробовуваною речовиною до об'єму 100,0 мл.

100 мкл одержаного розчину доводять випробовуваною речовиною до об'єму 50,0 мл.

Хроматографування проводять на газовому хроматографі з подуменево-йонізаційним детектором за таких умов:

– колонка кварцова капілярна розміром 50 м × 0,32 мм, покрита шаром макроголу 20 000 2-нітротерефталату завтовшки 1,8 мкм;

– газ-носій-гелій для хроматографії;

– швидкість газу-носія 1,0 мл/хв;

– поділ потоку 1:60.

Використовують програму температурного режиму, наведену в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Приклад температурного режиму

	Час, хв	Температура, °C
Колонка	0-7	40
	7-23	40→152
	23-33	152
Блок вводу проб		200
Детектор		200

Хроматографують 1 мкл розчину порівняння (b). Чутливість системи регулюють таким чином, щоб висоти двох піків, що виходять перед основним піком, становили не менше 50 % шкали реєструючого пристрою. Хроматографічна система вважається придатною, якщо коефіцієнт розділення першого (ацетальдегід) і другого (пропановий альдегід) піків становить не менше 2,0. Якщо необхідно, знижують початкову температуру колонки.

Хроматографують по 1 мкл випробовуваних розчинів (a), (b) і розчинів порівняння (a), (c). На хроматограмі випробовуваного розчину (a) площа піка

метанолу не має перевищувати половини площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (а) (0,02 % об).

Дана хроматограма представлена для інформації

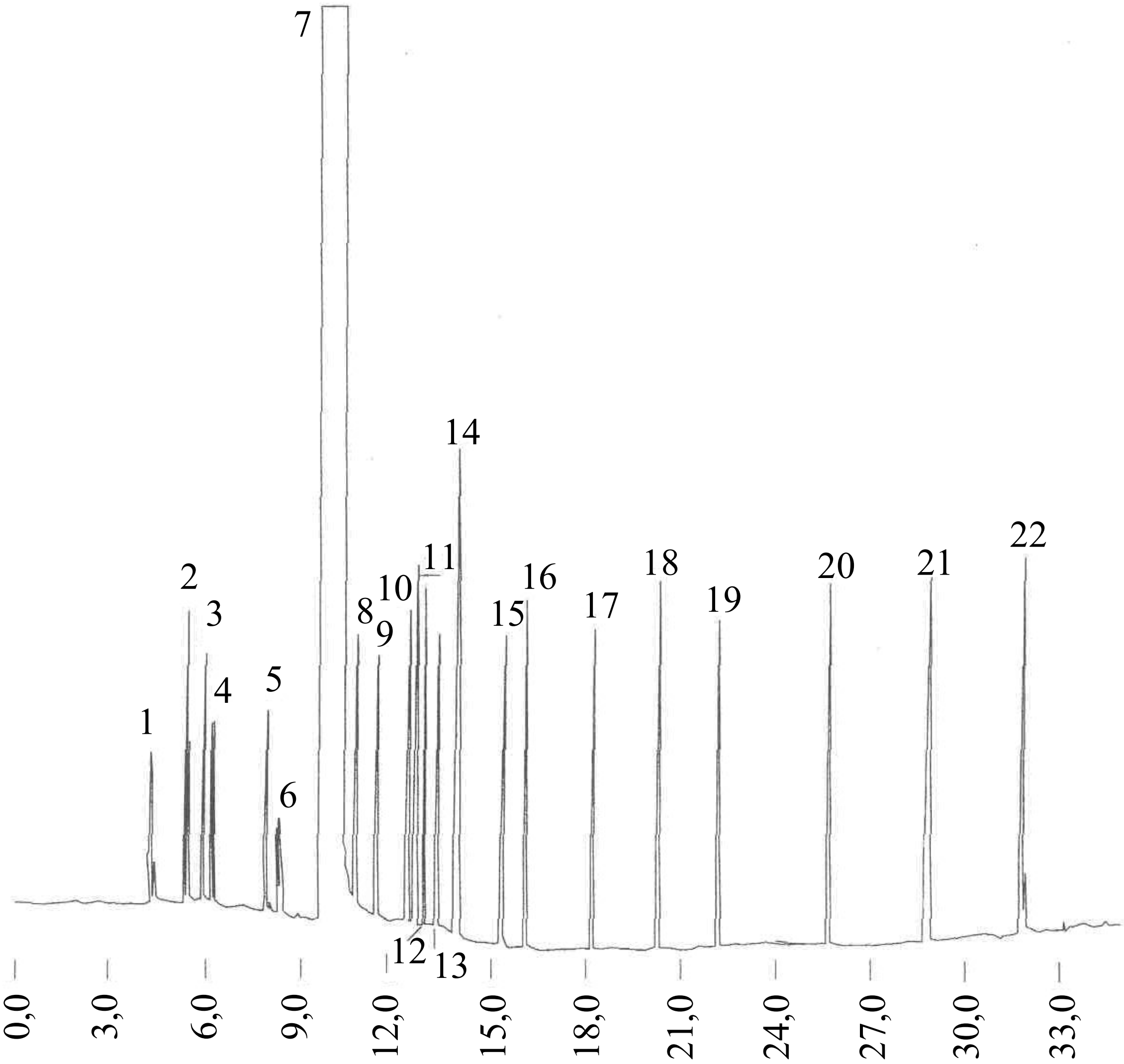


Рисунок 3.11 – Леткі домішки: типова хроматограма суміші етанолу і двадцяти однієї домішки

1 – ацетальдегід; 2 – пропановий альдегід; 3 – ацетон; 4 – метилацетат; 5 – етилацетат; 6 – метанол; 7 – етанол; 8 – етилпропіонат; 9 – пропілацетат; 10 – бензен; 11 – 2-бутанон (метилетилкетон); 12 – 4-метил-2-пентанон (метилізобутилкетон); 13 – 2-бутанол; 14 – 1-пропанол; 15 – бутилацетат; 16 –2-метил-1-пропанол; 17 – 1-бутанол; 18 – 4-метил-2-пентанол; 19 – 1-пентанол; 20 – 1-гексанол; 21 – 1-гептанол; 22 – 1-октанол.

Сумарний вміст ацетальдегіду та пропіонового альдегіду в речовині, розраховують із площ відповідних піків на хроматограмах випробуваного розчину (а) і розчину порівняння (b) за формулою 3.55.

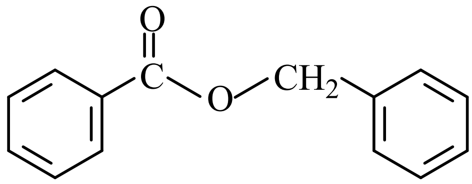
Сумарний вміст ацетальдегіду і ацеталю в субстанції, у перерахунку на ацетальдегід, не має перевищувати 0,001 % об.

Вміст бензену в речовині, розраховують із площ відповідних піків на хроматограмі випробовуваного розчину (а) і розчину порівняння (с) за формулою 3.56.

Вміст бензену в субстанції не має перевищувати 0,0002 % об.

На хроматофамі випробовуваного розчину (b) сума площ усіх піків, крім основного і піків метанолу, ацетальдегіду, пропіонового альдегіду та бензену не має перевищувати площу піка 4-метил-2- пентанолу (0,03 % об). Не враховують пікі, площа яких становить менше 0,03 площі піка 4-метил-2-пентанолу на хроматограмі випробовуваного розчину (b) (0.009 % об).

3.3.12 Бензилбензоат (фенілметилбензоат)



M=212.

Практично не розчинний у воді, змішується з 96 % об спиртом, метиленхлоридом жирними й ефірними оліями. Кипить при температурі близько 320 °С. Добувають естерифікацією бензойної кислоти бензиловим спиртом в присутності сульфатної кислоти.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99,0 %.

Ідентифікація

А. Інфрачервоний спектр субстанції має відповідати еталонному спектру бензилбензоату.

В. До 2 г субстанції додають 25 мл розчину калію гідроксиду спиртового і кип'ятять з зворотним холодильником протягом 2 год. Етанол упарюють на водяній бані, додають 50 мл води і відганяють. Збирають близько 25 мл відгону та залишають для випробування С, а іншу рідину в дистиляційній колбі підкислюють хлоридною кислотою розведеною; утворюється білий осад, який промивають водою і сушать у вакуумі. Температура плавлення одержаного залишку має бути від 121 до 124 °С.

С. До відгону, одержаного при випробуванні В, додають 2,5 г калію перманганату і 5 мл розчину натрію гідроксиду розведеного. Кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 15 хв, охолоджують і фільтрують. Одержаний фільтрат підкислюють хлоридною кислотою розведеною; утворюється білий осад, який промивають водою і сушать у вакуумі. Температура плавлення одержаного залишку має бути від 121°С до 124°С.

Кислотність. 2,0 г речовини розчиняють у 96 % спирті і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 10 мл. До одержаного розчину додають розчин фенолфталеїну, рожеве забарвлення розчину має з'явитися при додаванні не більше 0,2 мл 0,1 М розчину натрію гідроксиду.

Відносна густина. Від 1,118 до 1,122.

Показник заломлення. Від 1,568 до 1,570.

Температура тверднення. Не менше 17,0 °С.

Сульфатна зола. Не більше 0,1 %. Визначення проводять з 1,0 г речовини.

Кількісне визначення. До 2,000 г речовини додають 50,0 мл 0,5 М розчину калію гідроксиду спиртового і обережно кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 1 год. Гарячий розчин титрують 0,5 М розчином хлоридної кислоти, використовуючи як індикатор 1 мл розчину фенолфталеїну.

Паралельно проводять контрольний дослід. 1 мл 0,5 М розчину калію гідроксиду спиртового відповідає 106,1 мг бензилбензоату.

Визначення проводять методом газової хроматографії.

Випробовуваний розчин. 5,0 г субстанції розчиняють у 4 мл хлороформу і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 10,0 мл.

Розчин порівняння. 2,50 г бензальдегіду; 0,50 г бензилхлориду 5,0 г спирту бензилового розчиняють у 50 мл хлороформу і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 100,0 мл. 1,0 мл одержаного розчину доводять хлороформом до об'єму 100,0 мл.

Хроматографування проводять на газовому хроматографі з полуменево-йонізаційним детектором за таких умов:

– колонка скляна розміром 2 м × 3 мм, заповнена діатомітом силанізованим для газової хроматографії із розміром частинок (0,16-0,20) мм, із нанесеним в кількості 5 % полі(диметил)силоксаном;

– газ-носій – азот для хроматографії;

– швидкість газу-носія 20 мл/хв;

– температура колонки програмують: 80 °С протягом 10 хв, підвищення температури зі швидкістю 10 °С/хв до 210 °С, температуру 210 °С витримують протягом 7 хв.

– температура блока вводу проб і детектора 200 і 220 °С, відповідно.

Хроматографують 1 мкл розчину порівняння. При хроматографуванні за зазначених умов порядок виходу піків має бути таким: бензальдегід, бензилхлорид, спирт бензиловий.

Хроматографічна система вважається придатною, якщо для хроматограми розчину порівняння виконуються такі умови:

– коефіцієнт розділення піків бензальдегіду та бензилхлориду, бензилхлориду та спирту бензилового становить не менше 1,8 і 1,9; відповідно;

– висота піка бензилхлориду має бути не менше 10 % шкали реєструючого пристрою.

Поперемінно хроматографують 1 мкл випробовуваного розчину і 1 мкл розчину порівняння.

Вміст бензальдегіду, бензилхлориду і бензилового спирту, X, %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{S_{1i} \times m_{0i}}{S_{0i} \times m \times 10}, \qquad (3.57)$$

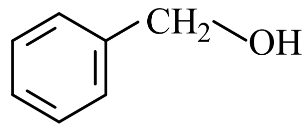
де S_{1i} – середні значення площ піків бензальдегіду, бензилхлориду та спирту бензилового, розраховані із хроматограм випробовуваного розчину;

S_0 – середні значення площ піків бензальдегіду, бензилхлориду та бензилового спирту, розраховані із хроматограм розчину порівняння. Вміст бензальдегіду має бути не більше 0,05 %, бензилхлориду – не більше 0,01 %, бензилового спирту – не більше 0,1 %;

m – маса наважки речовини, г;

m_{0i} – маса наважки бензальдегіду, бензилхлориду та спирту бензилового, г.

3.3.13 Бензиловий спирт (фенілметанол)



M=108,1

Безбарвна, прозора, масляниста рідина. Розчинний у воді, змішується з 96 % об спиртом, жирними й ефірними оліями. Добувають нагріванням бензилхлориду з розчином натрію карбонату.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 98,0 %. ρ_4^{20} від 1,043 до 1,049. Показник заломлення від 1,538 до 1,541.

Бензальдегід та інші супровідні домішки. Визначення проводять методом газової хроматографії.

Випробовуваний розчин. Випробовувана речовина.

***Стандартний розчин* (а)**. 0,100 г етилбензену розчиняють у 10,0 мл випробовуваного розчину. 2,0 мл одержаного розчину доводять випробовуваним розчином до об'єму 20,0 мл.

***Стандартний розчин* (b)**. 2,000 г дициклогексилу розчиняють у 10,0 мл випробовуваного розчину. 2,0 млодержаного розчину доводять випробовуваним розчином до об'єму 20,0 мл.

***Розчин порівняння* (а)**. 0,750 г бензальдегіду і 0,500 г циклогексилметанолу Р розчиняють у випробовуваному розчині і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 25,0 мл. 1,0 мл одержаного розчину додають до суміші 2,0 мл стандартного розчину (а) і 3,0 мл стандартного розчину (b), доводять об'єм розчину випробовуваним розчином до 20,0 мл.

***Розчин порівняння* (b)**. 0,250 г бензальдегіду і 0,500 г циклогексилметанолу розчиняють у випробовуваному розчині і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 25,0 мл. 1,0 мл одержаного розчину додають до суміші 2,0 мл стандартного розчину (а) і 2,0 мл стандартного розчину (b), доводять об'єм розчину випробовуваним розчином до 20,0 мл.

Хроматографування проводять на газовому хроматографі з полуменевойонізаційним детектором за таких умов:

– колонка кварцова розміром 30 м × 0,32 мм, покрита шаром макроголу 20 000 завтовшки 0,5 мкм;

– газ-носій – гелій для хроматографії;

– лінійна швидкість газу-носія 25 см/с.

Використовують програму температурного режиму наведену в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Приклад температурного режиму

	Час, хв	Температура, °C
Колонка	0-34	50→220
	34-69	220
Блок вводу проб		200
Детектор		310

Поперемінно хроматографують 0,1 мкл випробовуваного розчину і 0,1 мкл розчину порівняння (а).

При хроматографуванні за зазначених умов відносні часи утримування піків до піка бензилового спирту, час утримування якого близько 26 хв, мають бути: етилбензену – близько 0,28; дициклогексилу – близько 0,59; бензальдегіду – близько 0,68; циклогексилметанолу – близько 0,71.

Хроматографічна система вважається придатною, якщо на хроматограмі розчину порівняння (а) коефіцієнт розділення піків бензальдегіду і циклогексилметанолу становить не менше 3,0.

На хроматограмі випробовуваного розчину не має бути піків із часом утримування піків стандартів.

На хроматограмі випробовуваного розчину площа піка бензальдегіду не має перевищувати різницю площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (а) і випробовуваного розчину (0,15 %); площа піка циклогексилметанолу не має перевищувати різницю площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (а) і випробовуваного розчину (0,10 %); сума площ будь-яких інших піків, відносний час утримування яких менше часу утримування бензилового спирту, не має перевищувати 4 площі піка етилбензену на хроматограмі розчину порівняння (а) (0,04 %); сума площ будь-яких інших піків, відносний час утримування яких більше часу утримування бензилового спирту, не має перевищувати площу піка дициклогексилу на хроматограмі розчину порівняння (а) (0,3 %). Не враховують піки, площа яких становить менше 0,01 площі етилбензену на хроматограмі розчину порівняння (а) (0,0001 %).

Поперемінно хроматографують 0,1 мкл випробовуваного розчину і 0,1 мкл розчину порівняння (b).

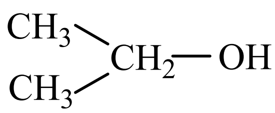
При хроматографуванні за зазначених умов відносні часи утримування піків до піка бензилового спирту, час утримування якого близько 26 хв, мають бути: етилбензену – близько 0,28; дициклогексилу – близько 0,59; бензальдегіду – близько 0,68; циклогексилметанолу – близько 0,71.

Хроматографічна система вважається придатною, якщо на хроматограмі розчину порівняння (b) коефіцієнт розділення піків бензальдегіду і циклогексилметанолу становить не менше 3,0.

На хроматограмі випробовуваного розчину не має бути піків із часом утримування піків стандартів.

На хроматограмі випробовуваного розчину площа піка бензальдегіду не має перевищувати різницю площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (b) і випробовуваного розчину (0,05 %); площа піка циклогексилметанолу не має перевищувати різницю площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (b) і випробовуваного розчину (0,10 %); сума площ будь-яких інших піків, відносний час утримування яких менше часу утримування спирту, не має перевищувати 2 площі піка етилбензену на бензилового хроматограмі розчину порівняння (b) (0,02 %); сума площ будь-яких інших піків, відносний час утримування яких більше часу утримування бензилового спирту, не має перевищувати площу піка дициклогексилу на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,2 %). Не враховують піки, площа яких становить менше 0,01 площі етилбензену на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,0001 %).

3.3.14 Ізопропіловий спирт



M=60,1

Безбарвна прозора рідина. Добувають гідратацією пропену.

Технічні вимоги. ρ_4^{20} від 0,785 до 0,789. n_D^{20} від 1,376 до 1,379.

Бензен і супровідні домішки. Визначення проводять методом газової хроматографії.

***Випробовуваний розчин* (а)**. Випробовувана речовина.

***Випробовуваний розчин* (b)**. 1,0 мл 2-бутанолу доводять випробовуваним розчином (а) до об'єму 50,0 мл. 5,0 мл одержаного розчину доводять випробовуваним розчином (а) до об'єму 100,0 мл.

***Розчин порівняння* (а)**. 0,5 мл 2-бутанолу і 0,5 мл 1-пропанолу доводять випробовуваним розчином (а) до об'єму 50,0 мл. 5,0 мл одержаного розчину доводять випробовуваним розчином (а) до об'єму 50,0 мл.

***Розчин порівняння* (b)**. 100 мкл бензену доводять випробовуваним розчином (а) до об'єму 100,0 мл. 0,20 мл одержаного розчину доводять випробовуваним розчином (а) до об'єму 100,0 мл.

Хроматографування проводять на газовому хроматографі з полуменево-йонізаційним детектором за таких умов:

– колонка капілярна розміром 30 м × 0,32 мм, покрита шаром полі[(ціанопропіл)(феніл)[диметил]силоксану, із товщиною шару 1,8 мкм;

– газ-носій – гелій для хроматографії;

– поділ потоку 1:5 із лінійною швидкістю 35 см/с;

– швидкість газу-носія 1,4 мл/хв;

– для піддувки детектора використовують гелій для хроматографії або азот для хроматографії.

Використовують програму температурного режиму, наведену в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Приклад температурного режиму

	Час, хв	Температу-ра, ^{o}C	Швидкість підняття температури, ^{o}C/хв	Примітки
Колонка	0-12 12-32 32-42	40 40→240 240	- 10 -	Ізотермічний режим Лінійний градієнт Ізотермічний режим
Блок вводу проб	-	280	-	-
Детектор	-	280	-	-

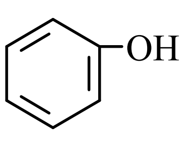
Хроматографують 1 мкл розчину порівняння (а). Чутливість системи регулюють таким чином, щоб висота двох піків, що йдуть за основним піком, становила не менше 50 % шкали реєструючого пристрою. Хроматографічна система вважається придатною, якщо коефіцієнт розділення першого піка (пропанол) і другого піка (2-бутанол) становить не менше 10.

Хроматографують 1 мкл випробовуваного розчину (b). На хроматограмі площа будь-якого піка, крім основного і 2-бутанолу, не має перевищувати площу піка 2-бутанолу (0,1 %), і сума площ усіх піків не має перевищувати 3 площі цього піка (0,3 %).

Хроматографують 1 мкл розчину порівняння (b). Чутливість системи регулюють таким чином, щоб висота піка, що іде за основним піком, із часом утримування близько 10 хв, становила не менше 10 % шкали реєструючого пристрою.

Хроматографують 1 мкл випробовуваного розчину (а). На хроматограмі площа піка бензену не має перевищувати половини площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,0002 % об).

3.3.15 Фенол



M=94,1

Безбарвні або слабо забарвлені в рожевий колір кристали з характерним запахом. Добувають із кам'яновугільної смоли, сплавленням з лугами солей бензенсульфокислоти або із бензену і пропену через кумен.

Технічні вимоги. Температура кристалізації 40,5 °C. Вміст фенолу в кристалічному продукті – не менше 98,0-99,5 %. Рідкий фенол застосовується із вмістом безводного продукту не менше 95 %. Рідкий продукт густиною 1,058-1,071 г/см^3, містить не менше 89 % фенолу.

Випробування на чистоту. Крезоли та інші леткі домішки. Визначення проводять методом газової хроматографії, використовуючи тимол як внутрішній стандарт.

Розчин внутрішнього стандарту. 50,0 мг тимолу розчиняють у метанолі доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 100,0 мл.

Випробовуваний розчин. 1,000 г речовини розчиняють у метанолі, додають 2,0 мл розчину внутрішнього стандарту і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (а)**. 50,0 мг *о*-крезолу, 50,0 мг *м*-крезолу, 50,0 мг *п*-крезолу розчиняють у метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 50,0 мл.

***Розчин порівняння* (b)**. До 1,0 мл розчину порівняння (а) додають 2,0 мл розчину внутрішнього стандарту і доводять об'єм розчину метанолом до 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (с)**. 50,0 мг речовини і 50,0 мг дифенілоксиду розчиняють у метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 50,0 мл. До 1,0 мл одержаного розчину додають 1,0 мл розчину порівняння (а), 2,0 мл розчину внутрішнього стандарту і доводять об'єм розчину метанолом 10,0 мл.

Хроматографування проводять на газовому хроматографі з полуменевойонізаційним детектором за таких умов:

– колонка капілярна кварцова розміром 25 м × 0,35 мм із полідиметилдифенілсилоксаном, з товщиною шару 0,2 мкм;

– газ-носій – гелій для хроматографії;

– швидкість газу-носія 1,5 мл/хв;

– температуру колонки програмують: 50 °C протягом 2 хв, підвищення температури зі швидкістю 7 °C/хв до 180 °C, при температурі 180 °C протягом 10 хв;

– температура детектора і блока вводу проб 220 °C;

– час хроматографування має на 10 % перевищувати час утримування дифенілоксиду на хроматограмі розчину порівняння (b) і становити близько 20 хв.

Поперемінно хроматографують по 2 мкл випробовуваного розчину, розчину порівняння (b), розчину порівняння (с), одержуючи не менше п'яти хроматограм кожного розчину. Порядок виходу піків на хроматограмі розчину порівняння (b) має бути: метанол, *о*-крезол, сумарний пік *п*- і *м*-крезолів, тимол (внутрішній стандарт).

Хроматографічна система вважається придатною, якщо виконуються такі умови:

– ефективність хроматографічної колонки, розрахована за піком *о*-крезолу із хроматограм розчину порівняння (с), має бути не менше 6000 теоретичних тарілок;

– коефіцієнт розділення піків фенолу та *о*-крезолу, розрахований із хромато-

грам розчину порівняння (c), має бути не менше 4,7;

– коефіцієнт розділення піків тимолу (внутрішній стандарт) і дифенілоксиду, розрахований із хроматограм розчину порівняння (c), має бути не менше 5,9;

– висота піка *о*-крезолу на хроматограмі розчину порівняння (b) має бути не менше 30 % шкали реєструючого пристрою.

Вміст суми крезолів X, %, обчислюють за формулою

$$X = \frac{B_1 \cdot \sum_{1}^{3} m_{0i} \cdot 10 \cdot 100}{B_0 \cdot m_1 \cdot 50 \cdot 10} = \frac{B_1 \cdot \sum_{1}^{3} m_{0i} \cdot 2}{B_0 \cdot m_1}, \qquad (3.58)$$

де B_1 – середнє значення відношення суми площ піків усіх ізомерів крезолу до площі піка внутрішнього стандарту, обчислене із хроматограм випробовуваного розчину;

B_0 – середнє значення відношення суми плош піків усіх ізомерів крезолу до площі піка внутрішнього стандарту, обчислене із хроматограм розчину порівняння (b);

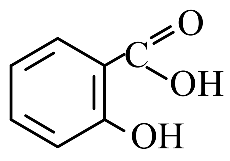
m_1 – маса наважки речовини, г;

m_{0i} – маса наважки *о*-крезолу, *п*-крезолу і *м*-крезолу, г.

Вміст суми крезолів у речовині має бути не більше 0,3 %.

Сума площ усіх інших додаткових піків на хроматограмах випробовуваного розчину не має перевищувати площу піка *о*-крезолу на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,1 %)

3.3.16 Саліцилова (2-гідроксибензойна) кислота



M=138,1

Кристалічний порошок білого кольору або білі голчасті кристали. Добувають карбоксилюванням натрію феноксиду карбону оксидом.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99,0 %.

Випробування на чистоту

Розчин S. 2,5 г субстанції розчиняють у 50 мл киплячої води дистильованої, охолоджують і фільтрують.

Прозорість розчину. 1 г субстанції розчиняють у 10 мл 96 % об спирту. Одержаний розчин має бути прозорим.

Кольоровість розчину. Розчин, приготований для випробування «Прозорість розчину», має бути безбарвним.

Визначення домішок. Визначення проводять методом рідинної хроматографії

Випробовуваний розчин. 0,50 г речовини розчиняють у рухомій фазі та доводять об'єм розчину рухомою фазою до 100,0 мл.

***Розчин порівняння* (a)**. 10 мг фенолу розчиняють у рухомій фазі та доводять об'єм розчину рухомою фазою до 100,0 мл.

***Розчин порівняння* (b)**. 5 мг стандартної кислоти саліцилової розчиняють у рухомій фазі та доводять об'єм розчину рухомою фазою до 20,0 мл.

***Розчин порівняння* (c)**. 50 мг кислоти 4-гідроксибензойної розчиняють у рухомій фазі та доводять об'єм розчину рухомою фазою до 100,0 мл.

***Розчин порівняння* (d)**. 1,0 мл розчину порівняння (a) доводять рухомою фазою до об'єму 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (e)**. Суміш, що містить по 1,0 мл розчинів порівняння (a), (b) і (c), доводять рухомою фазою до об'єму 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (f)**. Суміш, що містить по 0,1 мл розчинів порівняння (a), (b) і (c), доводять рухомою фазою до об'єму 10,0 мл.

Хроматографування проводять на рідинному хроматографі з УФ-детектором за таких умов:

– колонка з нержавіючої сталі розміром 0,15 м × 4,6 мм, заповнена недеактивованим силікагелем октадецилсилільним для хроматографії із розміром частинок 5 мкм;

– рухома фаза: кислота ацетатна льодяна-метанол-вода (1:40:60);

– швидкість рухомої фази 0,5 мл/хв;

– детектування за довжини хвилі 270 нм.

Хроматографують 10 мкл розчину порівняння (d) та 10 мкл розчину порівняння (e).

При хроматографуванні за зазначених умов підносні часи утримування піків до піка фенолу, мають бути: кислоти 4-гідроксибензойної – близько 0,70, кислоти 4-гідроксіізофталевої – близько 0,90. Чутливість системи регулюють таким чином, щоб висота основного піка на хроматограмі розчину порівняння (f) була не менше 70 % шкали реєструючого пристрою.

Хроматографічна система вважається придатною, якщо на хроматограмі розчину порівняння (e) третій пік відповідає піку фенолу на хроматограмі розчину порівняння (d) і коефіцієнт розділення піків кислоти 4-гідроксиізофталевої та фенолу становить не менше 1,0. Якщо розділення не одержано, регулюють вміст кислоти ацетатної у рухомій фазі.

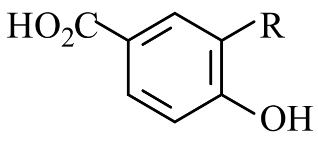
Хроматографують 10 мкл випробовуваного розчину та 10 мкл розчину порівняння (f).

На хроматограмі випробовуваного розчину площі піків кислоти 4-гідроксибензойної, кислоти 4-гідроксиізофталевої та фенолу не мають перевищувати площі відповідних піків на хроматограмі розчину порівняння (f) (0,1 % кислоти 4-гідроксибензойної; 0,05 % кислоти 4-гідроксиізофталевої та 0,02 % фенолу).

На хроматограмі випробовуваного розчину площа будь-якого піка, крім основного та піків кислоти 4-гідроксибензойної, кислоти 4-гідроксиізофталевої та фенолу, не має перевищувати площу піка кислоти 4-гідроксиізофталевої на хроматограмі розчину порівняння (f) (0,05 %); сума площ усіх піків, крім основного, не має перевищувати 2 площі піка кислоти 4-гідроксибензойної на

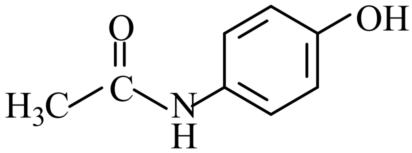
хроматограмі розчину порівняння (f) (0,2 %). Не враховують піки, площа яких становить менше 0,01 площі основного піка хроматограмі розчину порівняння (f).

Домішки. Специфіковані домішки: A, B, C.



A. R = H : 4- гідроксибензойна кислота,
B. R = CO_2H : 4-гідроксиізофталева кислота,
C. фенол.

3.3.17 Парацетамол [N-(4-гідроксифеніл)-ацетамід]



M=151,2

Кристалічний порошок білого кольору. Добувають каталітичним гідруванням *n*-нітрофенолу з подальшим ацетилюванням ацетатним ангідридом.

Технічні вимоги. Вміст основної речовини не менше 99,0 %.

Визначення. 0,1 г субстанції розчиняють у метанолі доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 100,0 мл. До 1,0 мл одержаного розчину додають 0,5 мл розчину 10,3 г/л кислоти хлоридної і доводять метанолом до об'єму 100,0 мл. Одержаний розчин захищають від яскравого світла і відразу вимірюють оптичну густину у максимумі за довжини хвилі 249 нм. Питомий показник поглинання в максимумі має бути від 860 до 980.

Визначення супровідних домішок. Визначення проводять методом рідинної хроматографії.

Усі розчини готують безпосередньо перед використанням.

Випробовуваний розчин. 0,200 г речовини розчиняють у 2,5 мл метанолу, що містить 4,6 г/л розчину 400 г/л тетрабутиламонію гідроксиду, і доводять об'єм розчину сумішшю рівних об'ємів розчину 17,9 г/л натрію дигідрогенфосфату та розчину 7,8 г/л натрію дигідрофосфату до 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (a)**. 1,0 мл випробовуваного розчину доводять рухомою фазою до об'єму 50,0 мл. 5,0 мл одержаного розчину доводять рухомою фазою до об'єму 100,0 мл.

***Розчин порівняння* (b)**. 1,0 мл розчину порівняння (a) доводять рухомою фазою до об'єму 10,0 мл.

***Розчин порівняння* (c)**. 5,0 мг 4-амінофенолу, 5 мг стандартного зразку парацетамолу та 5,0 мг хлорацетаніліду розчиняють у метанолі і доводять об'єм

розчину тим самим розчинником до 20,0 мл. 1,0 мл одержаного розчину доводять рухомою фазою до об'єму 250,0 мл.

Розчин порівняння **(d)**. 20,0 мг 4-нітрофенолу розчиняють у метанолі і доводять об'єм розчину тим самим розчинником до 50,0 мл. 1,0 мл одержаного розчину доводять рухомою фазою до об'єму 20,0 мл.

Хроматографування проводять на рідинному хроматографі з УФ-детектором за таких умов:

– колонка розміром 0,25 м × 4,6 мм, заповнена силікагелем для хроматографії октилсилільним із розміром часток 5 мкм;

– рухома фаза: розчин 17,9 г/л натрію дигідрогенфосфату – розчин 7,8 г/л натрію дигідрогенфосфату-метанол, що містить 4,6 г/л розчину 400 г/л тетрабутиламонію гідроксиду, (375:375:250);

– швидкість рухомої фази 1,5 мл/хв;

– температура колонки 35 °C;

– детектування за довжини хвилі 245 нм.

На рисунку 3.12 представлена хроматограма для інформації

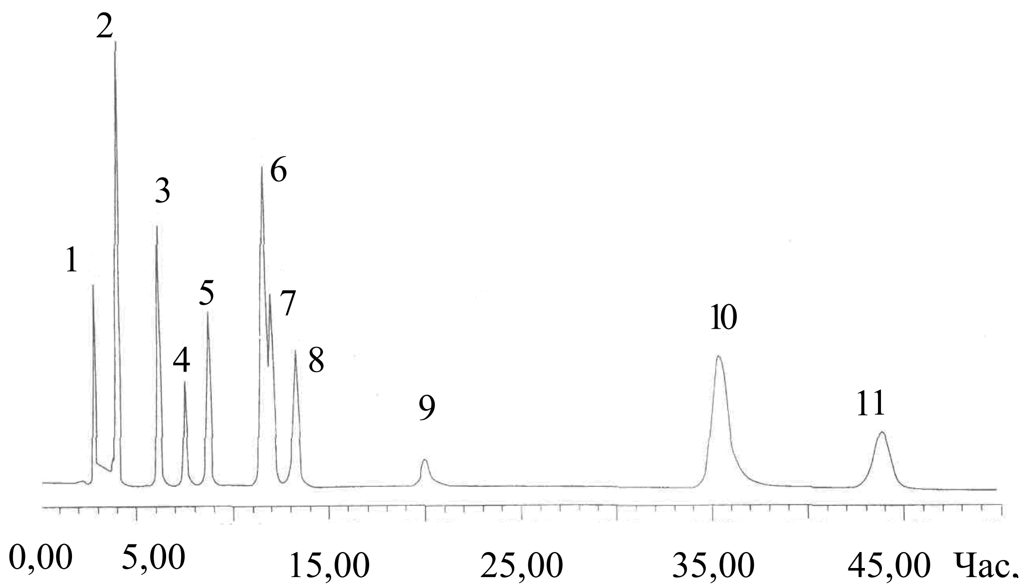


Рисунок 3.12 – Хроматограма, одержана при визначенні супровідних домішок: піки парацетамолу та домішок

1 – домішка K; 2 – парацетамол; 3 – домішка B; 4 – домішка A; 5 – домішка C; 6 – домішки E та B; 7 – домішка C; 8 – домішка H; 9 – домішка P; 10 – домішка I; 11 – домішка J.

Хроматографують 20 мкл розчину порівняння (c). Хроматографічна система вважається придатною, якщо виконуються такі умови:

– коефіцієнт розділення піків домішки K і парацетамолу становить не менше 4,0;

– відношення сигнал/шум, розраховане для піка домішки J, становить не менше 50.

Хроматографують по 20 мкл розчину порівняння (a), розчину порівняння (b), розчину порівняння (d) та випробовуваного розчину. Час хроматографування випробовуваного розчину має бути у 12 разів більше часу утримування парацетамолу.

При хроматографуванні за зазначених умов відносні часи утримування піків до піка парацетамолу, час утримування якого близько 4 хв, мають бути: домішки K – близько 0,8; домішки F – близько 3; домішки J – 7.

На хроматограмі випробовуваного розчину площа піка домішки J не має перевищувати 0,2 площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (c) (0,001 %); площа піка домішки K не має перевищувати площу відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (c) (0,005 % площа піка домішки K не має перевищувати половини площі відповідного піка на хроматограмі розчину порівняння (d) (0,05 %). Площа піка будь-якої іншої домішки не має перевищувати половини площі основного піка на хроматограмі розчину порівняння (a) (0,05 %); сума площ ліків будь-яких інших домішок не має перевищувати площу основного піка на хроматограмі розчину порівняння (a) (0,1 %), не враховують піки, площа яких не перевищує площу основного піка на хроматограмі розчину порівняння (b) (0,01 %).

Література

1. Колесников А.Л. Технический анализ продуктов органического синтеза. – М.: Высшая школа, 1966. – 230 с.

2. Державна фармакопея України/ Державне підприємство «Науково експертний фармакопейний центр». 1-е вид. – Харків: РІПЕГ, 2001. – 506с.

3. Державна фармакопея України/ Державне підприємство «Науково експертний фармакопейний центр». 1-е вид. – Харків: РІПЕГ, 2001. – Доповнення 1. – 2004. – 520с.

4. Державна фармакопея України/ Державне підприємство «Науково експертний фармакопейний центр». 1-е вид. – Харків: РІПЕГ, 2001. – Доповнення 2. – 2008. – 620с.

5. Державна фармакопея України. – 1 вид. – Доповнення 3. – Харків: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2009. – 280с.

6. Аналітична хімія / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська, В.В. Огурцов. – К.: Здоров'я, 2003. – 296 с.

7. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.:Высшая школа, 1989. – 320с.

8. Гончаров А.І., Корнілов М.Ю. Довідник з хімії. – К.:Вища школа, 1974. – 304с.

9. Ластовский Р.П., Вайнштейн Ю.И. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. – М.: Госхимиздат, 1958. – 495 с.

10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

11. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т 1. Неорганическая химия. Физическая химия. Аналитическая химия. – М.: ВИНИТИ, 1979. – 660 с.

12. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т 4. Аналитическая химия. – М.: ВИНИТИ, 1985. – 180 с.

13. Глосарій термінів з хімії/ Укл. Й.Опейда, О.Швайка. – Донецьк: Видавництво «Вебер» (Донецька філія), 2008. – 758 с.

14. Рахманкулов Д.Л., Султанов И.З., Артемьев А.Ф. Технический анализ продуктов органического синтеза. – М.: Высшая школа, 1976. – 216 с.

15. Справочник химика. Ч.2. Промежуточные продукты для красителей. – Донецк: Донбасс, 1973. – 240с.

16. Толковый словарь по химии и химической технологии. Основные термины/ С.М. Баринов, Б.Е. Восторгов, Л.Я. Герцберг и др. Под редакцией Ю.А. Лебедева. – М.: Рус. яз., 1987. – 528с.

17. Свойства органических соединений. Справочник./ Под ред. А.А. Потехина/ Л.: Химия , 1984. – 520 с.

18. Э.М. Дорохова, Г.В. Прохорова. Задачі та запитання з аналітичної хімії. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2001. – 282 с.

19. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія. У 3 кн. Кн. 1. Основи будови органічних сполук. – Х.: Основа, 1993 – 145 с.

20. Иофе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. – М.: Высшая школа, 1984. – 336 с.
21. Аналітична хімія / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська, В.В. Огурцов. – К.: Здоров'я, 2003. – 296 с.
22. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
23. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. – М.: Химия, 1985. – 232 с.

Н а в ч а л ь н е   в и д а н н я

ГАЛСТЯН Андрій Генрійович
КОЗОРЄЗ Леонід Аронович

ТЕХНІЧНИЙ АНАЛІЗ У ВИРОБНИЦТВІ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

Н а в ч а л ь н и й   п о с і б н и к

В авторській редакції

Підп. до друку 24.09.2014. Формат 60х84/16. Надруковано на різографі
Gestetner 6123CP. Ум.-друк. арк. 12. Наклад 100 прим. Зам. № 36-14
Ціна договірна

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"
Свідоцтво про внесення суб’єкта видавничої справи ДК №4452 від 10.12.2012
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4